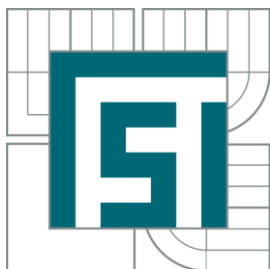




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

STUDIUM FUNKČNÍCH VLASTNOSTÍ TENKÝCH VLÁKEN NITI PRO APLIKACE V SMART STRUKTURÁCH A TEXTILIÍCH

INVESTIGATION OF FUNCTIONAL PROPERTIES OF THIN NITI FILAMENTS FOR
APPLICATIONS IN SMART STRUCTURES AND HYBRID TEXTILES

DIZERTAČNÍ PRÁCE
DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Ing. JAN PILCH

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

prof. RNDr. JAROSLAV POKLUDA, CSc.

PRAHA 2011

Abstrakt

Dizertační práce je z oboru technických aplikací kovových slitin s tvarovou pamětí, jejichž jedinečné vlastnosti jsou odvozené od martenzitické fázové transformace. Konkrétně se jedná o vývoj nekonvenční metody konečné termomechanické úpravy funkčních vlastností a tvaru tenkých vláken NiTi Jouleovským ohřevem a s tím spojený základní výzkum zahrnující především termomechanické zkoušky a modelování funkčních vlastností vláken, studium martenzitických fázových transformací a deformačních procesů ve slitině NiTi a studium zotavovacích a rekrytalizačních procesů v kovech při velmi rychlém ohřevu ultrakrátkými pulzy řízeného elektrického výkonu.

Metoda byla v rámci práce vyvinuta a nazvána FTMT-EC. Ve srovnání s konvenčním ohřevem kovového vlákna v peci, umožňuje přesné řízení nárůstu teploty a tahového napětí v rychle ohřívaném vláknu (rychlosti ohřevu $\sim 50\,000\text{ }^{\circ}\text{C/s}$). Pomocí metody je možné přesně řídit velmi rychlé procesy zotavení a rekrytalizace ve vláknech a přesně nastavit požadovanou mikrostrukturu s velikostí zrna nanometrických rozměrů a od ní odvozené funkční vlastnosti vláken.

Byl sestaven prototyp zařízení pro využití metody ke kontinuální úpravě vlastností vláken SMA elektrickým proudem při převíjení z cívky na cívku. Proti v současnosti využívané konvenční úpravě vláken v odporové peci je tato úprava výrazně rychlejší, efektivnější a umožňuje připravit vlákna se zcela novými vlastnostmi. Na ochranu autorských práv k metodě byla podána mezinárodní patentová přihláška. V současnosti je metoda využívána ve výzkumu funkčních textilních materiálů pro aplikace v medicíně.

Klíčová slova

slitiny s tvarovou pamětí, martenzitická transformace, transformační teploty, superelastická, pseudoplasticita, termomechanické testování, latentní teplo, Jouleův ohřev, odpevňovací procesy, polygonizace, rekrytalizace, shape setting, TEM, rentgenová difrakce

Abstract

PhD thesis focuses the field of textile application of modern functional materials, namely metallic shape memory alloys with unique thermomechanical properties deriving from martensitic transformation in solid state. Particularly, it deals with the development of a nonconventional thermomechanical treatment of thin NiTi filaments via Joule heating by electric current and related basic research involving thermomechanical testing and modeling of functional properties of the filaments, investigation of martensitic transformations and deformation processes in NiTi and investigation of the fast recovery and recrystallization processes in metals heated by short pulses of controlled electric power.

The method was developed and called FTMT-EC. In contrast to conventional heat treatment of metallic filaments in environmental furnaces, this method allows for precise control of the raise of the filament temperature and filament stress during the fast heating (rate $\sim 50\,000\text{ }^{\circ}\text{C/s}$). As a consequence, it is possible to precisely control the progress of the fast recovery and recrystallization processes in heat treated filaments. In this way it is possible to prepare filaments with desired nanostructured microstructure and related functional properties.

A prototype equipment for application of the method for heat treatment of continuous SMA filaments during respooling in textile processing was designed and built. Comparing to the conventional heat treatment of SMA filaments in tubular environmental furnaces, this approach is faster, saves energy and allows for preparation of filaments with special functional properties. International patent application was filed on the method. It is currently utilized in the research and development of smart textiles for medical applications.

Keywords

Shape memory alloys, martensitic transformation, phase transformations temperatures, superelasticity, pseudoplasticity, thermomechanical testing, latent heat, Joule heating, recovery processes, polygonisation, recrystallization, shape setting, TEM, X-ray diffraction

Pilch, J. *Studium funkčních vlastností tenkých vláken NiTi pro aplikace v smart strukturách a textiliích*. Praha, 2011. 105s. Dizertační práce na FSI VUT v Brně na Ústavu fyzikálního inženýrství. Vedoucí dizertační práce prof. RNDr. Jaroslav Pokluda, CSc.

Prohlašuji, že jsem práci vypracoval samostatně za odborného vedení prof. RNDr. Jaroslava Pokludy, CSc. a RNDr. Petra Šittnera, CSc. a veškeré prameny, ze kterých jsem čerpal, jsou uvedeny v seznamu literatury.

Ing. Jan Pilch

Poděkování

V první řadě děkuji mé milované manželce Daně, synu Janovi (4 roky) a dceři Anežce (2 roky) za trpělivost, pochopení a veškerou podporu během studia a přípravy dizertační práce.

Děkuji mým kolegům ve Fyzikálním ústavu AV ČR, v.v.i. a Ústavu termomechaniky AV ČR, v.v.i. – Václav Novák, Heller Luděk (vedoucí skupiny Funkční materiály a kompozity /FMC/), Niva Zárubová, Silvia Sedláková-Ignacová, Jaromír Kopeček, Daniel Šimek, David Vokoun, Ivo Stachiv, Oleg Heczko (vedoucí skupiny Materiály s magnetickou tvarovou pamětí /MSM/), Dušan Majtás, Martin Pisca, Martin Crhán (technická podpora), Marcela Boháčková (sekretářka), Michal Landa (vedoucí oddělení Rázy a vlny v tělesech, UT AV ČR, v.v.i.), Hanuš Seiner (konzultace části popisující rovnovážnou termodynamiku SMA), Jan Zídek (design ATTUT, MITTER, NiTiTEC), Lucie Bodnárová, Miroslav Frost – za nadstandardně přátelské pracovní prostředí, za diskuze a veškerou pomoc. Děkuji Benoitu Malardovi / ESRF Grenoble, nyní Laboratoire SIMaP / za výbornou spolupráci při přípravě a realizaci všech difrakčních experimentů, Remimu Delvillovi / EMAT University of Antwerps, nyní SCK.CEN / za neocenitelnou práci na charakterizaci mikrostruktur transmisní elektronovou mikroskopií. Děkuji za milou spolupráci všem zahraničním studentům a stážistům – Audrey Kujava, Marie Pierre-Jean, François Hernigou, Virgile Marguin, Robin Loic – Eduard Hegr, Pavol Kandra, Jan Medřický.

Děkuji RNDr. Petru Šittnerovi, CSc. / FZU AV ČR, vedoucí oddělení OFM / za vytvoření přátelského pracovního prostředí, za nesčetné diskuze a především za vizi a všestrannou podporu pro realizaci výzkumu na funkčních materiálech.

Děkuji vedoucímu své dizertační práce prof. RNDr. Jaroslavu Pokludovi, CSc. / UFI FSI VUT v Brně, vedoucí odboru mikromechaniky materiálů a technické akustiky / především za umožnění účasti na výzkumu funkčních materiálů v rámci řešení dizertační práce, za profesionální přístup a mnohačetnou podporu, bez které by dokončení této práce nebylo možné.

A konečně děkuji mým rodičům Miluši Pilchové a Rudolfu Pilchovi, kterým tuto práci s láskou věnuji.

When the Wire Gets Warm!



WILLIAM J. BUEHLER, THE OAK LEAF, U. S. NAVAL
ORDNANCE LABORATORY, WHITE OAK, MARYLAND

Na obrázku demonstruje WILLIAM J. BUEHLER
překvapivé vlastnosti nitinolového drátu.

Rovný nitinolový drát se během chvilky promění v nápis
"INNOVATIONS" díky zvýšení jeho teploty Jouleovým
ohřevem.

Červen 1968

NiTinol - Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory

Když WILLIAM J. BUEHLER v šedesátých letech minulého století začal svůj výzkum na slitině niklu a titanu s cílem vyvinout nový tepelně odolný a korozivzdorný materiál pro ochranu návratového vesmírného modulu kosmické rakety, vůbec netušil, že objeví jedinečný materiál vykazující jev tvarové paměti díky martensitické transformaci, který bude dalších 50 let udivovat týmy výzkumníků po celém světě a stane se nepostradatelnou součástí moderní medicíny. Dnes běžná neinvazivní léčba stentováním je toho nejlepším příkladem. Když v červnu roku 1968 na pracovní schůzce předváděl úžasné funkční vlastnosti nitinolového drátu a hovořil o možných aplikacích, možná tam také přemýšlel o textiliích, které by měly podobné vlastnosti, ale spíš ne, technologie výroby kovových textilních vláken tehdy ještě nebyly dostupné. V současné době řada firem vyvinula nejrůznější textilní látky s vlákny NiTi a pilotní výzkumný Evropský projekt Avalon zaměřený na vývoj hybridních nitinolových technických textilií byl nedávno ukončen. V projektu Avalon byly úspěšně ověřeny technologie výroby NiTi textilií, byly vyrobeny první funkční vzorky a podána patentová přihláška na výrobu textilních lékařských implantátů s tenkými vlákny NiTi. Český národní projekt NiTiTEX navazující na předchozí projekty EU úspěšně směřuje k vývoji inovativních průmyslových aplikací využívajících unikátních vlastností čistě nitinolových textilií anebo hybridních textilií, tedy textilií vyrobených z klasických textilních vláken a kovových nitinolových vláken. Klíčovým problémem tohoto oboru je efektivní úprava vlastností a tvaru vláken NiTi integrovaných v těchto funkčních textilních materiálech. *Vývoj nekonvenční technologie finálního termomechanického zpracování ultratenkých nitinolových vláken, používaných při výrobě hybridních textilií, která je zodpovědná za nastavení výchozího austenitického tvaru a funkčních vlastností, je předmětem této doktorské práce.*

Obsah

Úvod	10
1 Martenzitická transformace	11
1.1 Analýza teplotně a napětově indukované martenzitické transformace z pohledu rovnovážné termodynamiky u slitin SMA	11
1.1.1 Rovnovážná termodynamika martenzitických transformací pro ideální bezhysterezní chování SMA materiálů	13
1.1.2 Rovnovážná termodynamika martenzitické transformace pro reálné hysterezní chování SMA materiálů	17
2 Funkční termomechanické vlastnosti slitin SMA.....	20
2.1.1 Dvojčatění.....	21
2.1.2 Fáze s vysokou a nízkou symetrií krystalografického uspořádání.....	22
2.1.3 Selfakomodace	23
2.1.4 Superelasticita	24
2.1.5 Pseudoplasticita	25
2.1.6 Jev tvarové paměti	25
2.1.7 Aktuace.....	26
2.1.8 Tlumení.....	27
3 Slitina s tvarovou pamětí NiTi.....	29
3.1 Výroba slitiny NiTi.....	32
3.1.1 Metody odlévání ingotů používané pro výrobu NiTi slitin	32
3.1.2 Metody výroby slitin NiTi pomocí práškové metalurgie	32
3.2 Výroba, vlastnosti a použití tenkých vláken NiTi v textilních aplikacích	33
3.3 NiTi vlákno po závěrečném tažení za studena (cold worked wire)	35
3.4 NiTi vlákno po závěrečném tažení za studena a žihání v tubulární peci výrobcem (straight annealed wire).....	36
3.5 Použití tenkých vláken NiTi v textilních aplikacích	37
4 Cíle dizertační práce	39
5 Studium termomechanických vlastností tenkých vláken NiTi.....	41
5.1 Deformační stroj MITTER pro termomechanické zkoušky v tahu	41
5.2 Deformační stroj ATTUT pro termomechanické zkoušky v kombinovaném tahu a krutu	43
5.3 Základní charakteristické parametry tenkých vláken NiTi v tahu a krutu	46
5.3.1 Transformační teploty	46
5.3.2 Šířka hystereze, transformační prodloužení.....	47
5.3.3 Youngův modul Austenitu a Martensitu	48
5.3.4 Vliv latentního tepla na funkční chování SMA prvků	49

5.3.5	Deformace za konstantní teploty	50
5.3.6	Deformace za konstantní teploty v kombinovaném tahu a krutu	57
6	Úprava tvaru a funkčních vlastností slitiny NiTi	59
6.1	Konvenční úprava tvaru a funkčních vlastností ohřevem v žíhací peci	59
6.2	Nekonvenční úprava tvaru a funkčních vlastností pomocí Jouleova ohřevu	62
6.2.1	Nastavení funkčních vlastností NiTi pomocí nekonvenční úpravy průchodem elektrického proudu	63
6.3	Kontinuální úprava vlastností vláken převíjených z cívky na cívku	71
7	Základní experimenty provedené v rámci charakterizace procesu termomechanické úpravy vláken NiTi metodou FTMT-EC	73
8	Odpevňovací procesy a změny mikrostruktury při úpravě vláken NiTi	78
8.1	Odpevňovací procesy	78
8.2	Studium odpevňovacích procesů v tenkých vláknech NiTi termomechanicky upravených metodou FTMT-EC	81
8.2.1	Studium mikrostruktur v žíhaných a deformovaných vláknech NiTi pomocí TEM	86
8.2.2	Studium odpevňovacích procesů při nekonvenční tepelné úpravě za studena deformovaných tenkých vláken NiTi pomocí rentgenové difrakce	88
9	Závěr	90
	Literatura	95
	Seznam publikací autora	101
	Seznam použitých zkratk a symbolů	103
	Přílohy	105

Úvod

Tato doktorská práce je součástí rozsáhlého materiálového a aplikačního výzkumu, na tenkých kovových drátech vyrobených ze slitiny niklu a titanu vykazující jev tvarové paměti, prováděného na Fyzikálním ústavu AV ČR, v.v.i. ve skupině Funkčních Materiálů a Kompozitu /FMC/ od roku 2007 v rámci řešení národních a mezinárodních výzkumných projektů, zaměřených na vývoj a charakterizaci hybridních nitinolových textilií. Charakterizace funkčních termomechanických vlastností tenkých kovových vláken NiTi používaných při výrobě nitinolových hybridních textilií, ve vztahu k jejich finálnímu termomechanickému zpracování se zaměřením na základní popis fyzikálních procesů zodpovědných za nastavení základního austenitického tvaru a vlastností stojí v ústředí této práce.

Nekonvenční termomechanická úprava NiTi vláken za pomoci Jouleova ohřevu, termomechanické testování, resistometrie, transmisní elektronová mikroskopie, rentgenová difrakce vysokoenergetického synchrotronového svazku, jsou použité metody studia a charakterizace tenkých kovových vláken NiTi, poskytující ucelený náhled na dynamický tepelně aktivovaný vývoj mikrostruktury a na dosažené materiálové vlastnosti.

Vzhledem k tomu, že značná část dosažených výsledků výzkumu byla podrobně zpracována a publikována formou odborných článků v impaktovaných mezinárodních časopisech, kterých jsem spoluautorem, snažil jsem se v práci, místo abych články přepisoval do češtiny, spíš uceleně popsat základní výsledky provedeného výzkumu a uvést je do souvislosti s fyzikou martensitických transformací ve slitině NiTi.

Mým úkolem v rámci řešitelského týmu bylo sestavení vhodných deformačních zařízení včetně softwarového řídicího a vyhodnocovacího vybavení pro termomechanické testování tenkých vláken NiTi v tahu a kombinovaném namáhání v tahu a torzi a měření a vyhodnocení všech potřebných termomechanických dat připravených vláken. Dále mým primárním úkolem bylo sestavení technologie pro ověření nové nekonvenční termomechanické úpravy tenkých NiTi vláken Jouleovým ohřevem. Po úspěšném ověření této technologie a zjištění, že dynamika žíhání může být značně rychlá ($< \text{ms}$), jsem po experimentální stránce připravil deformační zařízení pro difrakční in-situ experimenty za pomoci vysokoenergetického synchrotronového záření v ESRF, Grenoble. Vyhodnocení difrakčních dat prováděl ve spolupráci řešitelského týmu z velké části Benoit Malard, já jsem následně provedl plnou synchronizaci všech sledovaných dat. Dále byla součástí výzkumu rozsáhlá studie mikrostruktur připravených NiTi vláken za pomoci transmisní elektronové mikroskopie, kterou v rámci své doktorské práce prováděl Rémi Delville. Diskuse, vyhodnocování a publikování výsledků probíhalo ve spolupráci řešitelského týmu.

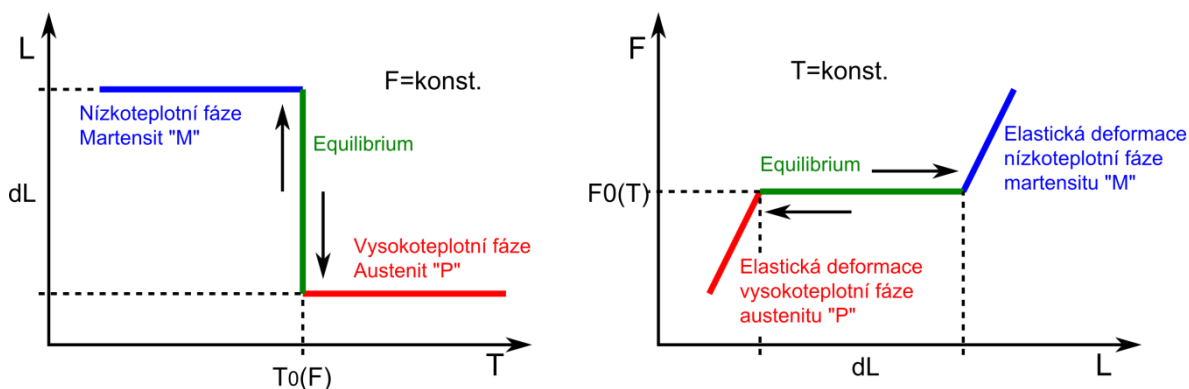
1 Martensitická transformace

Názvem Martensit (podle německého metalurga Adolfa Martense, 1850-1940) označujeme krystalovou strukturu vzniklou bezdifúzní fázovou transformací probíhající nukleací a pohybem vnitřních rozhraní. *Martensitická transformace /MT/* byla poprvé studována a popsána na železo uhlíkových slitinách, následně na dalších slitinách, kovech, keramikách a proteinech [1-3]. U ocelí dochází k MT v případě, kdy je intersticiální tuhý roztok austenitické fáze rychle ochlazen, čímž se zabrání difúzním pochodům atomů železa a uhlíku. Podchlazený austenit pak minimalizuje svou vnitřní energii bezdifúzní fázovou přeměnou, při které jsou atomy pouze vychýleny ze svých rovnovážných poloh FCC uspořádání a přejdou do nového uspořádání BCT. Přechod FCC uspořádání atomů do BCT je doprovázen objemovou změnou, která může být větší než 5 % v závislosti na koncentraci intersticiálního uhlíku v austenitu. MT u ocelí je *nevratná* [4]. Naproti tomu u *slitin s tvarovou pamětí /SMA/* se setkáváme s vratnou martenzitickou fázovou přeměnou, jejíž průběh lze řídit změnou teploty a/nebo mechanického napětí v čase. Např. u přibližně ekvatomární slitiny titanu a niklu je jak austenitická tak martenzitická fáze stabilní za nízkých teplot, kdy atomy nemají dostatek energie pro difúzní pohyb a objemová změna při transformaci austenitu do martenzitu je velmi malá (< 0,1 %) a navíc negativní [5]. Vnitřní rozhraní (mezi fázemi austenit a martenzit nebo mezi vzájemně natočenými oblastmi stejné krystalové struktury uvnitř martenzitu) se proto mohou relativně snadno a vratně pohybovat v reakci na změnu teploty a mechanického napětí. Vratné pohyby vnitřních rozhraní odvozené od fázové transformace jsou fyzikálním mechanismem umožňujícím jedinečné funkční termomechanické vlastnosti slitin SMA uvedené v [kap. 2](#).

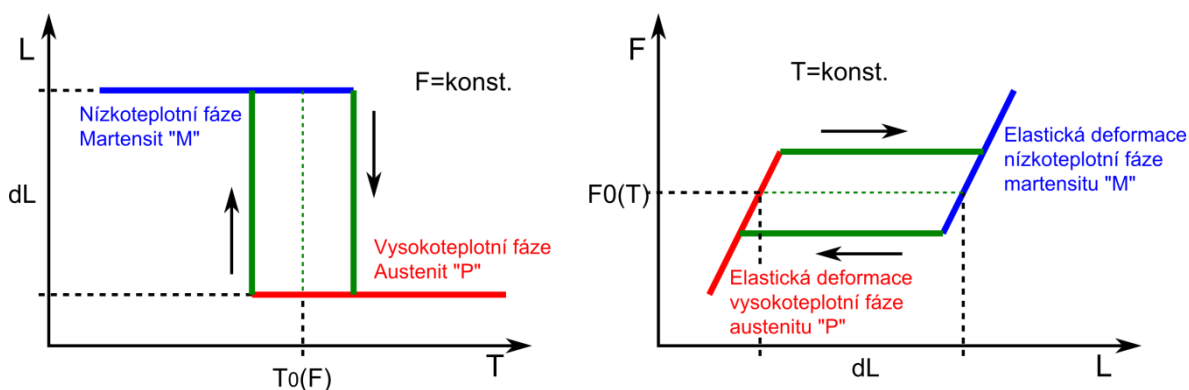
1.1 Analýza teplotně a napětově indukované martensitické transformace z pohledu rovnovážné termodynamiky u slitin SMA

Termodynamická analýza rovnovážných stavů martenzitických transformací u slitin s tvarovou pamětí vychází z klasické termodynamické analýzy transformací alotropických čistých kovů, kde předpokládáme základní fakt, že uvažovaný systém se vždy snaží nacházet v takovém stavu, který je za daných podmínek rovnovážný a nejméně energeticky náročný. V následujícím textu této kapitoly budou stručným pohledem rovnovážné termodynamiky popsána základní experimentální pozorování SMA materiálů o určitém objemu V , zatěžovaných externí mechanickou silou F , umístěných za rovnovážných podmínek v environmentálním systému o teplotě T a hydrostatickému tlaku P . Ze základních experimentálních pozorování SMA materiálů (optická pozorování, difrakční experimenty - X-Ray difrakce a neutronová difrakce, termomechanické zkoušky, resistometrie, diferenciální skenovací kalorimetrie, termální spektroskopie, ultrazvuková spektroskopie, atd.) [5-11] lze dedukovat některá základní důležitá fakta popisující jejich chování při fázových přeměnách v tuhém stavu: **a)** za „vyšších“ teplot se SMA materiál nachází ve vysokoteplotní fázi austenitu (označovaná symbolem $/P/$ z anglického názvosloví „Parent phase“), která z krystalografického pohledu vykazuje vysokou symetrii např. struktura B2 pozorovaná na slitině NiTi, **b)** ochlazením austenitu dojde za určité teploty $T^{P \rightarrow M}$ k nukleaci nízkoteplotní fáze martenzitu $/M/$, která z krystalografického pohledu vykazuje nižší symetrii např. struktura B19 pozorovaná na slitině NiTiCu, tedy vznikne fázové rozhraní austenit/martensit, které se následně šíří, přičemž v případě, kdy je transformující materiál $/TM/$ vystaven dostatečně velkému vnějšímu mechanickému napětí > reorientační napětí martenzitu ([obr. 8](#)), je transformace spojená se snadno rozpoznatelnou změnou tvaru (několik %), **c)** při ohřevu fáze martenzitu se za určité teploty $T^{M \rightarrow P}$ nukleuje vysokoteplotní fáze, tedy vznikne fázové rozhraní

martensit/austenit, které se následně šíří, přičemž tato transformace je vždy spojena s návratem k původnímu austenitickému tvaru, **d**) pokud je vysokoteplotní fáze austenitu zatěžovaná externí silou F , dojde při určité hodnotě této síly $F^{P \rightarrow M}$ k nukleaci nízkoteplotní fáze martensitu, tedy vzniku fázového rozhraní austenit/martensit, které se následně šíří, přičemž tato transformace je vždy spojená se snadno rozpoznatelnou změnou tvaru (několik %), **e**) pokud dojde k snižování externí síly F , která dříve umožnila vznik napětově indukované fáze martensitu, dojde při určité hodnotě této síly $F^{M \rightarrow P}$ k nukleaci vysokoteplotní fáze austenitu, tedy vzniku fázového rozhraní martensit/austenit, které se následně šíří, přičemž tato transformace je vždy spojena s návratem k původnímu austenitickému tvaru. Dále **f**) je experimentálně pozorováno, že transformace $P \rightarrow M / M \rightarrow P$ je spojena s uvolňováním / pohlcováním tepla z okolí (latentní teplo transformace, kde $P \rightarrow M$ je exotermická fázová přeměna a $M \rightarrow P$ je endotermická fázová přeměna). Z výše popsaného základního experimentálního pozorování SMA materiálů vyplývá, že MT je z pohledu termodynamiky fázovým přechodem prvního druhu (dochází k uvolňování latentního tepla), lze jí vyvolat ekvivalentně změnou teploty anebo zatěžováním externí mechanickou silou a pokud je materiál při MT vystaven působení vnější síly, která je větší než reorientační napětí martensitu, je navíc MT vždy spojena s tvarovou změnou (několik %).



Obrázek 1 Schématické teoretické průběhy a) teplotně, b) napětově indukované vratné martenzické transformace lineárního vzorku pod axiálním zatížením větším než je kritické reorientační napětí martensitu (síla F_r obr. 8), čímž je vždy splněna podmínka, že transformace je spojena s deformační změnou délky vzorku. Transformace probíhá za konstantní teploty/síly a vykazuje bezhysterezní chování.



Obrázek 2 Schématické reálné průběhy a) teplotně, b) napětově indukované martenzické transformace lineárního vzorku pod axiálním zatížením větším než je kritické reorientační napětí martensitu, čímž je vždy splněna podmínka, že transformace je spojena s deformační změnou délky vzorku. Transformace $P \rightarrow M$ a $M \rightarrow P$ probíhá za konstantní teploty/síly odlišné od teploty/síly equilibria a vykazuje hysterezní chování. Hysterezní chování je spojeno s třecí silou, kterou musí pohybující se fázové rozhraní překonávat.

V případě, kdy by MT $P \rightarrow M$ a $M \rightarrow P$ mohla probíhat z termodynamického pohledu vratně, tedy za podmínek existence equilibria při teplotě $T_0(F) = T^{P \rightarrow M} = T^{M \rightarrow P}$ a síle $F_0(T) = F^{P \rightarrow M} = F^{M \rightarrow P}$, která je větší než síla potřebná k reorientaci martensitu, byla by u lineárně jednoosé zatíženého prvku za podmínek konstantní teploty $T_0(F)$ anebo konstantní síly $F_0(T)$ experimentálně pozorována termomechanická odezva podobná schématickému průběhu na [obr. 1](#), kde L označuje délku vzorku a dL prodloužení vzorku v důsledku fázové přeměny (transformační prodloužení).

Nicméně, reálná termomechanická odezva TM vykazuje termomechanické hysterezní chování, podobné schématickému průběhu na [obr. 2](#), tedy MT je z pohledu termodynamiky nevratný děj.

V současné době je obecně přijímán fakt, že hysterezní chování SMA materiálů je přímým důsledkem třecí síly vznikající při pohybu fázového rozhraní, jak je schématicky naznačeno na [obr. 3](#). V důsledku třecí síly pak pohybující se rozhraní mezi fázemi P a M, jak při teplotně indukované MT tak při napětově indukované MT, musí nutně konat tzv. „třecí práci“. Na původu této třecí síly není obecná shoda. Energie spotřebovaná na tvorbu krystalických poruch spojených s pohybem fázového rozhraní, teplo či akustická emise jsou v této souvislosti nejčastěji uváděny v literatuře [6, 12].

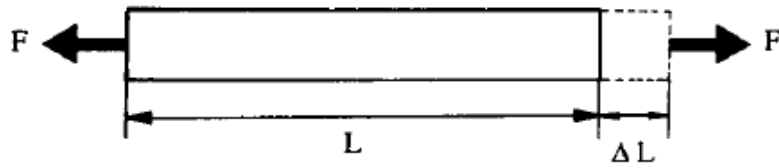


Obrázek 3 Povrch monokrystalu Cu-Al-Ni pozorovaný optickým mikroskopem při změně teploty. Při ochlazení monokrystalu je vysokoteplotní fáze austenitu pohlcovaná nízkoteplotní fází martenzitu mechanismem inicializace a pohybem fázového rozhraní. Naopak, při ohřevu je stejným mechanismem fáze martenzitická pohlcována fází austenitickou. Proti pohybu fázového rozhraní vždy působí třecí síla.

Z termodynamického hlediska, pak může dojít k pohybu fázového rozhraní jen v takovém případě, pokud má TM dostatek volné energie k uhrazení této „třecí práce“. V 18. století Willard Gibbs zavedl jeden ze čtyř termodynamických potenciálů Gibbsovu volnou energii $/GVE/$, kterou lze materiál popsat z energetického hlediska a může být přímým ukazatelem volné energie, kterou má materiál k dispozici ke konání práce, např. „třecí práce“ vznikající při pohybu fázového rozhraní.

1.1.1 Rovnovážná termodynamika martensitických transformací pro ideální bezhysterezní chování SMA materiálů

Jelikož předmětem studie této práce je tenké SMA vlákno vystavené podmínkám konstantního hydrostatického tlaku, bude následná termodynamická analýza omezena na jednodimenzionální homogenní prostředí (vlákno), které je vystaveno jednoosému namáhání, jenž indukuje prodloužení pouze v jeho osovém směru, jak je schématicky zobrazeno na [obr. 4](#). Dále z důvodu zanedbatelné objemové změny vzorku při fázové přeměně u SMA materiálů $< 0,1 \%$, bude PV práce v následující analýze zanedbaná.



Obrázek 4 Schématické zobrazení geometrie a proměnných TM pro případ jednoosé napětově indukované termoelastické martensitické transformace.

Z termodynamického hlediska můžeme mechanicky namáhané tenké vlákno popsat základním termodynamickým potenciálem - vnitřní energií U , přičemž změna vnitřní energie U je definovaná jako první zákon termodynamiky

$$dU = \delta Q + \delta W,$$

což znamená, že změnu vnitřní energie systému dU lze docílit přidáním či odebráním tepla Q systému anebo prací vnějších sil W vykonanou na systému. Pro námi uvažované vlákno pak pro změnu vnitřní energie platí

$$dU = TdS + Fd\Delta L,$$

kde dU je totální diferenciál vnitřní energie a změna entropie dS je definována vztahem $dS = dQ/T$.

Provedeme-li Legendreovu transformaci termodynamického potenciálu vnitřní energie U , přejdeme k jinému termodynamickému potenciálu G - Gibbsův termodynamický potenciál a zároveň od extenzivních proměnných S a ΔL k intenzivním proměnným T a F

$$dG = -SdT - \Delta LdF,$$

kde dG je totální diferenciál Gibbsova termodynamického potenciálu.

Gibbsův termodynamický potenciál je v obecném případě definován vztahem

$$g = u - Ts - \sigma_{ij}\varepsilon_{ij}, \quad (1)$$

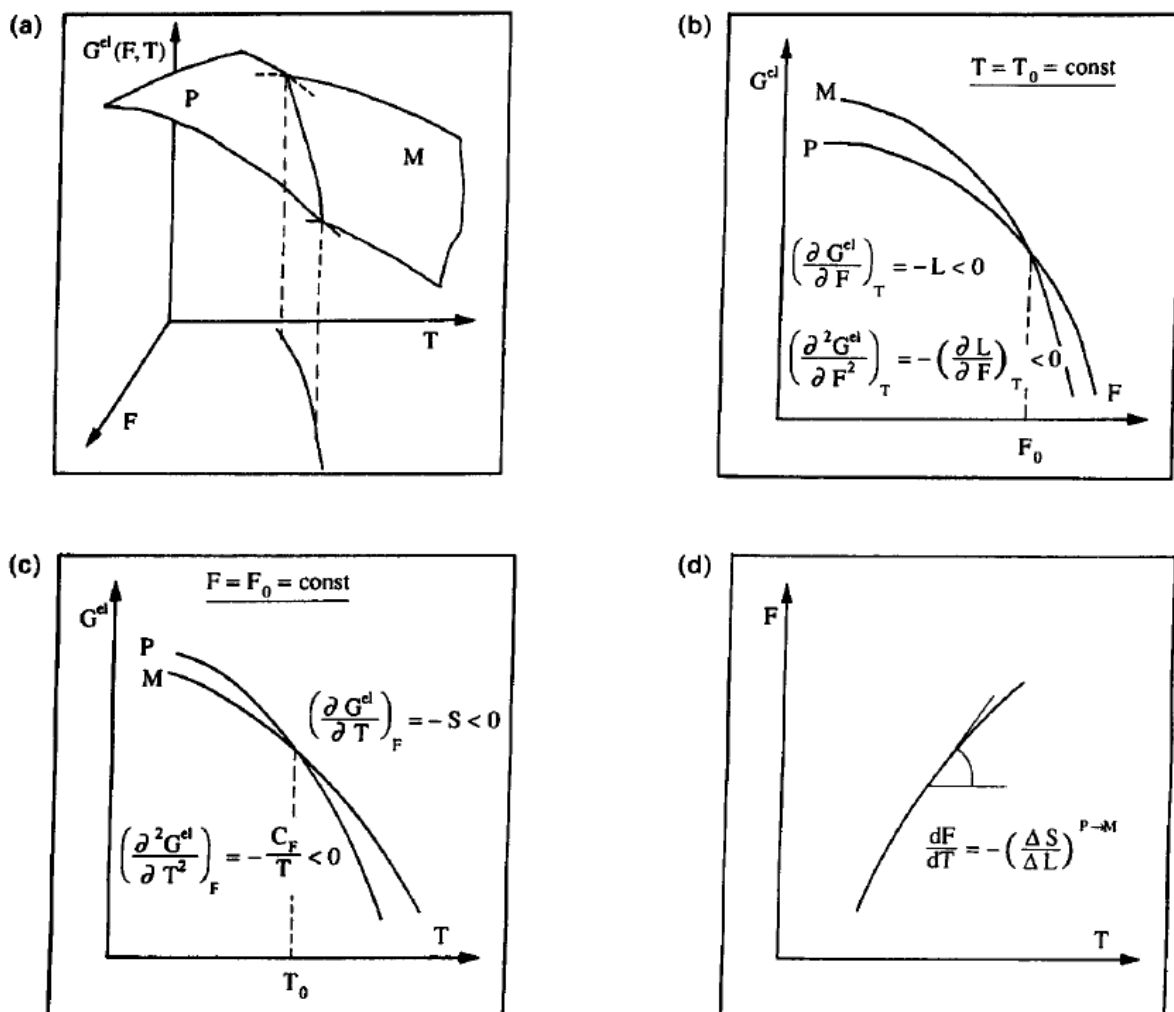
kde g , u a s jsou objemové hustoty Gibbsova potenciálu, vnitřní energie a entropie, σ_{ij} a ε_{ij} jsou tenzory napjatosti a deformace. Pokud z výše uvedenými předpoklady analyzovaného vzorku Gibbsův potenciál uvedený v rovnici (1) integrujeme přes celý objem vlákna, dostáváme

$$G = U - TS - F\Delta L = H - TS,$$

$$H = U - F\Delta L,$$

kde G , U , S a H jsou celková Gibbsova energie vlákna, celková vnitřní energie vlákna, entropie vlákna a entalpie vlákna, F je osová síla působící na vlákno a ΔL je transformační prodloužení vlákna.

Z totálního diferenciálu Gibbsovy volné energie vyplývá, že změnu Gibbsovy volné energie TM lze dosáhnout nezávisle a naprosto ekvivalentně změnou teploty T a nebo síly F , což je v naprostém souladu s experimentálním pozorováním (napětově, teplotně indukovaná MT).



Obrázek 5 a) Hypotetický průběh Gibbsovy energie pro fáze P a M v prostoru axiální síla a teplota. V místě protnutí ploch nastávají podmínky equilibria. b) Hypotetický průběh volné Gibbsovy energie pro fáze P a M se změnou axiálního zatížení při konstantní teplotě. Podmínky equilibria nastanou pouze při hodnotě síly $F_0(T)$ c) Hypotetický průběh volné Gibbsovy energie pro fáze P a M se změnou teploty při konstantním axiálním zatížení vzorku. Podmínky equilibria nastanou pouze při hodnotě teploty $T_0(F)$. d) Zobrazená křivka zahrnuje hodnoty axiální síly a teploty, při kterých může v materiálu existovat equilibrium. Průběh této křivky je popsán Clausius-Clapeyronovou rovnicí [12].

Na [obr. 5a](#) vidíme hypotetický průběh Gibbsovy volné energie jak pro vysokoteplotní fázi austenitu plocha s indexem „P“, tak pro nízkoteplotní fázi martensitu plocha s indexem „M“ v závislosti na nezávislých intenzivních proměnných systému F a T . V místě, kde se roviny protínají má jak fáze P, tak fáze M stejnou hodnotu Gibbsovy volné energie

$$G_{T_{eq}, F_{eq}}^P = G_{T_{eq}, F_{eq}}^M.$$

Tento fakt dává za rovnovážných podmínek možnost současné existence obou fází (equilibrium) v TM. V případě, že zafixujeme teplotu na určité konstantní hodnotě $T = T_0$ a promítneme závislost elastické Gibbsovy volné energie obou fází v závislosti na axiální síle F , jak je vidět na [obr. 5b](#), může equilibrium existovat pouze za jednoznačně definované síly $F = F_0$. V případě, že zafixujeme axiální sílu na určité konstantní hodnotě $F = F_0$ a promítneme závislost Gibbsovy volné energie obou fází v závislosti na teplotě T , jak je vidět na [obr. 5c](#), může equilibrium existovat pouze za jednoznačně definované teploty $T = T_0$. Je zřejmé, že při fixování axiální síly na jiné hodnotě např. $F = F_1$ bude

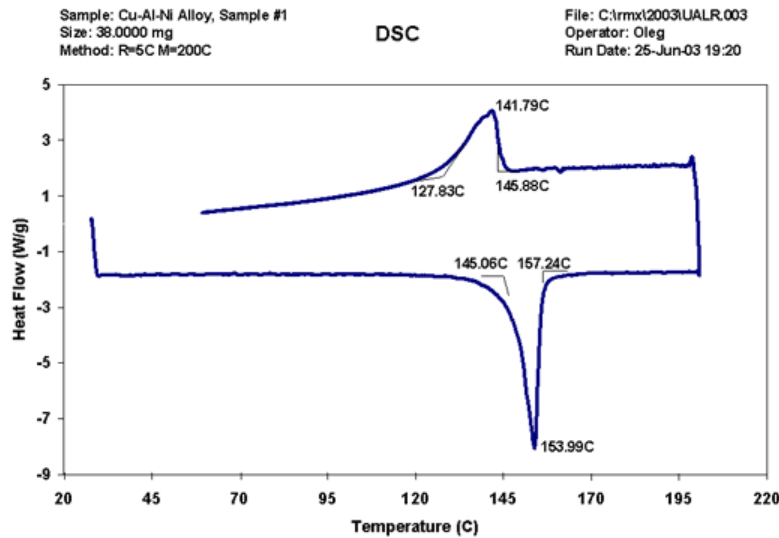
této síle odpovídat jiná hodnota teploty $T = T_1$, při které může za dané axiální síly existovat equilibrium. Soubor hodnot teplot T a osových sil F , za kterých může existovat equilibrium vymezuje Clausius-Clapeyronův vztah odvozený z totálního diferenciálu Gibbsovy volné energie, jenž pro jednoose namáhaným TM za konstantního hydrostatického tlaku má tvar

$$\frac{dF_{eq}}{dT_{eq}} = - \left[\frac{S^M(T_{eq}, F_{eq}) - S^P(T_{eq}, F_{eq})}{\Delta L^M - \Delta L^P} \right] = \frac{\Delta S^{P \rightarrow M}(T_{eq}, F_{eq})}{\Delta L^{P \rightarrow M}} = - \frac{Q^{P \rightarrow M}(T_{eq}, F_{eq})}{T_{eq}(F_{eq}) \cdot \Delta L},$$

přičemž platí

$$\Delta L^P = 0; \Delta L^M = \Delta L; \Delta S^{P \rightarrow M}(T_{eq}, F_{eq}) = \frac{Q^{P \rightarrow M}(T_{eq}, F_{eq})}{T_{eq}(F_{eq})},$$

kde $Q^{P \rightarrow M}(T_{eq}, F_{eq})$ je latentní teplo fázového přechodu. Graficky je soubor hodnot T_{eq} a F_{eq} , za kterých může existovat equilibrium, znázorněn na [obr. 5d](#). Latentní teplo fázového přechodu pro případ equilibria za podmínek nulové vnější napjatosti $Q_{DSC}^{P \rightarrow M}(T_0, F = 0)$ je velice dobře měřitelné pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie DSC (Differential Scanning Calorimetry), jak je možné vidět pro SMA materiál na [obr. 6](#).



Obrázek 6 Ukázka měření latentního tepla fázového přechodu na vzorku slitiny CuAlNi za pomoci DSC (Differential Scanning Calorimetry).

Wollants ve své práci [12] ukazuje, že závislost rozdílu entropie mezi martensitem a austenitem na vnější napjatosti je zanedbatelná a závisí primárně na teplotě fázového přechodu dle aproximativního vztahu

$$\Delta S^{P \rightarrow M}(T_{eq}, F_{eq}) = \Delta S_0^{P \rightarrow M}(T_0, F = 0) + \Delta C^{P \rightarrow M}(T_{eq}, F_{eq}) \cdot \ln \frac{T_{eq}(F_{eq})}{T_0(F = 0)}.$$

V případě, že však zanedbáme změnu tepelné kapacity mezi austenitem a martensitem při fázové přeměně $\Delta C^{P \rightarrow M}(T_{eq}, F_{eq}) \approx 0$, zůstává změna entropie SMA vzorku $\Delta S^{P \rightarrow M}$ při fázové přeměně za podmínek equilibria T_{eq}, F_{eq} konstantní

$$\Delta S^{P \rightarrow M}(T_{eq}, F_{eq}) = \Delta S_0^{P \rightarrow M}(T_0, F = 0),$$

a s tím předpokladem tedy platí

$$\frac{Q^{P \rightarrow M}(T_{eq}, F_{eq})}{T_{eq}(F_{eq})} = \frac{Q_{DSC}^{P \rightarrow M}(T_0, F = 0)}{T_0(F = 0)}.$$

Pokud vyjádříme teplotu equilibria jako $T_{eq}(F_{eq}) = T_0(F = 0) + \Delta T(F_{eq})$, pak pro latentní teplo při nenulové vnější napjatosti dostáváme

$$Q^{P \rightarrow M}(T_{eq}, F_{eq}) = \frac{T_{eq}(F_{eq})}{T_0(F = 0)} \cdot Q_{DSC}^{P \rightarrow M}(T_0, F = 0) = \frac{[T_0(F = 0) + \Delta T(F_{eq})]}{T_0(F = 0)} \cdot Q_{DSC}^{P \rightarrow M}(T_0, F = 0)$$

$$Q^{P \rightarrow M}(T_{eq}, F_{eq}) = Q_{DSC}^{P \rightarrow M}(T_0, F = 0) \cdot \left[1 + \frac{\Delta T(F_{eq})}{T_0(F = 0)} \right]. \quad (2)$$

Pokud je $\Delta T(F_{eq})$ malé, můžeme jej vyjádřit z Clausius-Clapeyronovy rovnice napsané v přibližném tvaru

$$\frac{\Delta F_{eq}}{\Delta T_{eq}} \approx - \left[\frac{Q_{DSC}^{P \rightarrow M}(T_0, F = 0)}{T_0(F = 0)} \right] \cdot \frac{1}{\Delta L}; \quad \Delta T_{eq} \approx - \left[\frac{T_0(F = 0)}{Q_{DSC}^{P \rightarrow M}(T_0, F = 0)} \right] \cdot F_{eq} \cdot \Delta L,$$

kde $\Delta F_{eq} = F_{eq} - F_0 = F_{eq}$ neboť $F_0 = 0$.

Po dosazení ΔT_{eq} do rovnice (2) dostáváme přibližný vztah pro latentní teplo za nenulové vnější napjatosti

$$Q^{P \rightarrow M}(T_{eq}, F_{eq}) \approx Q_{DSC}^{P \rightarrow M}(T_0, F = 0) - F_{eq} \cdot \Delta L,$$

a Clausius-Clapeyronův vztah ve vztahu k měřenému latentnímu teple za nulové vnější napjatosti při zanedbání změny $\Delta C^{P \rightarrow M}(T_{eq}, F_{eq})$ pak můžeme vyjádřit ve tvaru

$$\frac{dF_{eq}}{dT_{eq}} \approx - \frac{Q_{DSC}^{P \rightarrow M}(T_0, F = 0)}{T_0(F = 0) \cdot \Delta L} = - \frac{[Q_{DSC}^{P \rightarrow M}(T_0, F = 0) - F_{eq} \cdot \Delta L]}{T_{eq}(F_{eq}) \cdot \Delta L}$$

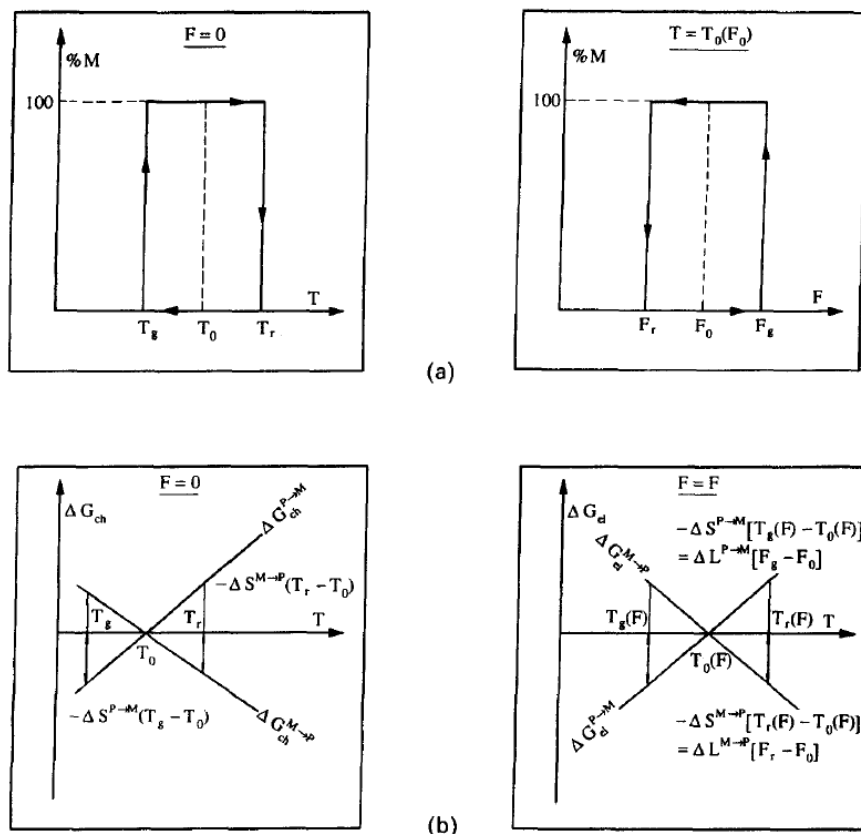
Nicméně, experimentální průběhy dF_{eq}/dT_{eq} získávané při měření termomechanických vlastností polykrystalických tenkých NiTi vláken plně nesouhlasí s výše odvozeným lineárním průběhem, což může být způsobené mnohými faktory a zanedbáními, která jsme provedli výše při odvozování např. zanedbání změny tepelné kapacity mezi austenitem a martensitem. Clausius-Clapeyronův vztah beroucí v úvahu změnu tepelné kapacity jednotlivých fází má pak tvar

$$\frac{dF_{eq}}{dT_{eq}} = - \frac{Q_{DSC}^{P \rightarrow M}(T_0, F = 0)}{T_0(F = 0) \cdot \Delta L} - \frac{\Delta C^{P \rightarrow M}(T_{eq}, F_{eq})}{\Delta L} \cdot \ln \frac{T_{eq}(F_{eq})}{T_0(F = 0)}. \quad (3)$$

1.1.2 Rovnovážná termodynamika martensitické transformace pro reálné hysterezní chování SMA materiálů

Pro reálný případ martenzitické transformace, kdy pohybující se rozhraní musí konat dodatečnou „třecí práci“ nedochází k inicializaci a šíření fázového rozhraní za rovnovážné teploty $T_{eq}(F_{eq})$, ale v případě teplotně indukované transformace $P \rightarrow M$ je nutné určité podchlazení TM pod

rovnovážnou teplotu $T_{eq}(F_{eq})$ na teplotu T_g (pro transformaci $M \rightarrow P$ je nutné určité přehřátí TM nad rovnovážnou teplotu $T_{eq}(F_{eq})$ na teplotu T_r) a pro napětově indukovanou transformaci $P \rightarrow M$ je nutné určité přepětí nad hodnotu rovnovážné síly $F_{eq}(T_{eq})$ na sílu F_g (pro transformaci $M \rightarrow P$ je nutné určité podpětí pod hodnotu rovnovážné síly $F_{eq}(T_{eq})$ na sílu F_r) jak je vidět ze schématického obr. 7a. Podchlazení a přepětí mimo rovnovážné hodnoty má za následek vznik dodatečné volné energie VGE v TM, která v případě, že je záporná, může být využita pro kompenzaci „třecí práce“ vznikající při pohybu fázového rozhraní. Z pohledu termodynamiky je tato volná energie, kterou má transformující materiál k dispozici dobře popsána volnou Gibbsovou energií.



Obrázek 7 a) schématické naznačení neequilibrálních teplot a sil při kterých dochází k transformaci $P \rightarrow M$ a $M \rightarrow P$, b) schématické naznačení nárůstů volné Gibbsovy energie vzorku při vychýlení teploty nebo síly z jejich rovnovážných equilibrálních poloh T_{eq}, F_{eq} [12].

Pro změnu Gibbsovy energie platí

$$\Delta G^{P \rightarrow M}(T, F) = \Delta H^{P \rightarrow M}(T, F) - T \cdot \Delta S^{P \rightarrow M}(T, F).$$

Pro případ kdy dojde k transformaci za podmínek existence equilibria je změna volné Gibbsovy energie nulová, tedy platí

$$\Delta G^{P \rightarrow M}(T_{eq}, F_{eq}) = 0 = \Delta H^{P \rightarrow M}(T_{eq}, F_{eq}) - T_{eq} \cdot \Delta S^{P \rightarrow M}(T_{eq}, F_{eq}).$$

Pro případ, kdy k transformaci dochází za podmínek mimo existenci equilibria mezi fázemi P a M, je změna volné Gibbsovy energie nenulová, a pro její vyjádření je potřeba znát závislost volné entalpie a entropie na teplotě a vnější napjatosti. Wollants ve své práci [12] ukazuje, že závislost ΔH a ΔS na teplotě pro nulovou vnější napjatost lze vyjádřit vztahy

$$\Delta H^{P \rightarrow M}(T, F = 0) = \Delta H^{P \rightarrow M}(T_{eq}) + \int_{T_0}^T \Delta C p^{P \rightarrow M}(T) dT$$

$$\Delta S^{P \rightarrow M}(T, F = 0) = \Delta S^{P \rightarrow M}(T_{eq}) + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C p^{P \rightarrow M}(T)}{T} dT$$

Pak pro změnu volné Gibbsovy energie platí

$$\Delta G^{P \rightarrow M}(T, F = 0) = T_{eq} \cdot \Delta S^{P \rightarrow M}(T_{eq}) + \int_{T_0}^T \Delta C p^{P \rightarrow M}(T) dT - T \cdot \Delta S^{P \rightarrow M}(T_{eq}) - T \cdot \int_{T_0}^T \frac{\Delta C p^{P \rightarrow M}(T)}{T} dT.$$

Pokud zanedbáme změnu tepelné kapacity (k zanedbání změny tepelné kapacity mezi fázemi austenit a martensit jsou experimentální předpoklady, viz [obr. 21](#)) při fázové přeměně mezi fázemi P a M dostáváme lineární závislost volné Gibbsovy energie na teplotě

$$\Delta G^{P \rightarrow M}(T, F = 0) = (T_{eq} - T) \cdot \Delta S^{P \rightarrow M}(T_{eq}) = \Delta H^{P \rightarrow M}(T_{eq}) - T \cdot \Delta S^{P \rightarrow M}(T_{eq}) \quad (4)$$

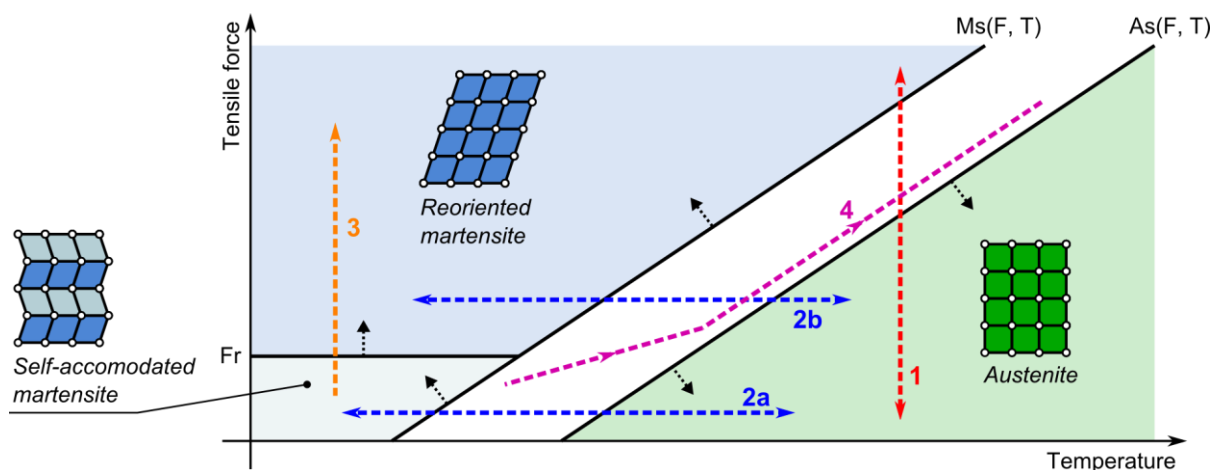
Pro konstantní teplotu a nenulovou změnu vnější napjatosti vedoucí k vychýlení z podmínek existence equilibria platí pro změnu volné Gibbsovy energie

$$\Delta G^{P \rightarrow M}(T = konst., F) = -(F_{eq} - F) \cdot \Delta L^{P \rightarrow M}(F_{eq}, T_{eq}). \quad (5)$$

Vztahy pro VGS pro napěťově a teplotně indukovanou MT budou v [kap. 5.3.5.1](#) použity kvalitativně při energetickém popisu termomechanického chování tenkých SMA vláken namáhaných v tahu.

2 Funkční termomechanické vlastnosti slitin SMA

SMA materiály vykazují, díky martenzitzické fázové transformaci diskutované v předchozí kapitole pozoruhodné funkční termomechanické vlastnosti. V následující kapitole budou tyto funkční termomechanické vlastnosti vysvětleny na jednoduchých schematických příkladech. V návaznosti na předchozí kapitolu o termodynamice martenzitzických transformací, kde jsme pro TM definovali základní prostor proměnných veličin teplotu, mechanické napětí a deformaci, které jsou za podmínek existence equilibria ve vztahu popsán Clausius-Clapeyronovou rovnicí, budou všechny uvedené funkční vlastnosti diskutovány v tomto základním prostoru.

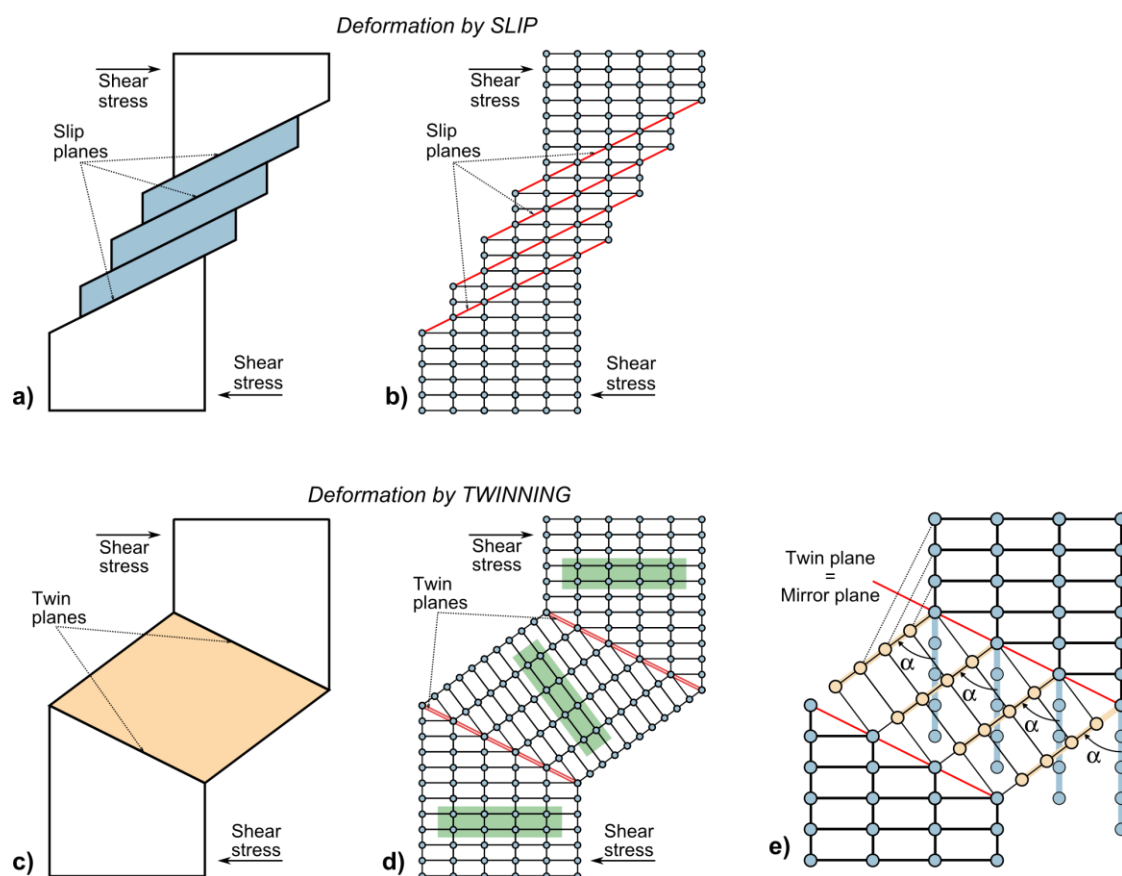


Obrázek 8 Schematické znázornění transformačních teplot $M_s(F,T)$, $A_s(F,T)$ a úrovně síly potřebné pro reorientaci martensitu F_r v diagramu síla-teplota pro TM namáhány v tahu. V diagramu jsou rovněž vyznačeny možné základní cesty termomechanického zatěžování TM: 1) zatěžování silou při konstantní teplotě – napětíově indukovaná fázová přeměna $P \rightarrow M$, $M \rightarrow P$ (*superelasticita*), 2a) teplotní cyklování při konstantní síle $< F_r$ – teplotně indukovaná fázová přeměna $P \rightarrow M$, $M \rightarrow P$ bez příznačné makrospopické změny tvaru TM, 2b) teplotní cyklování při konstantní síle $> F_r$ – teplotně indukovaná fázová přeměna $P \rightarrow M$, $M \rightarrow P$ s příznačnou makrospopickou změnou tvaru TM v důsledku reorientace martensitu, 3) reorientace samoakomodovaného martensitu pod napětím doprovázena makrospopickou změnou tvaru TM (*pseudoplasticita*), 4) teplotní ohřev při fixní deformaci TM (*aktuace*).

Nejznámější funkční vlastnosti slitin SMA jsou *superelasticita* a jev tvarové paměti. Název **Superelasticita** ve zkratce **/SE/** pocházející z anglického označení „Super-Elasticity“ označuje extrémně velkou vratnou deformovatelnost, jenž může dosahovat hodnot vyšších než 10 %. Tím se slitiny SMA odlišují od běžně používaných konstrukčních materiálů, kde elastická deformace nepřesahuje 1%. Další pozoruhodnou vlastností je relativně snadná nevratná - ne však plastická deformovatelnost nízkoteplotní fáze SMAs v rozsahu do 6 % deformace tzv. **pseudoplasticita**, ve zkratce **/PP/** z anglického označení „Pseudo-Plasticity“. Zvyšováním teploty nízkoteplotní fáze dochází při specifické teplotě k inicializaci fázové transformace do vysokoteplotní varianty, která díky své vysoké symetrii atomárního uspořádání krystalové struktury vždy zaujme jednoznačný vnější tvar. Tento jev, kdy SMA objekt zdeformovaný při nízké teplotě přechází při ohřevu do základního vysokoteplotního tvaru, nazýváme **jevem tvarové paměti** [4-7]. Další funkční vlastnosti, jako jsou například **tlumení vibrací**, **schopnost pohltit mechanickou energii při impaktu bez porušení**, **schopnost reagovat na změny teploty**, **schopnost konat práci** a další vlastností, vyplývají ze základních funkčních vlastností.

2.1.1 Dvojčatění

Protože funkční vlastnosti SMA jsou odvozeny od martensitické transformace probíhající nukleací a pohybem vnitřních rozhraní, jsou vždy spojeny s pohybem vnitřních rozhraní v materiálu. Martensitická transformace je spojena s jen nepatrnou změnou objemu. Při chlazení z austenitu do martensitu se při nulové nebo malé vnější napjatosti tvar vzorku víceméně nezmění. To je možné díky schopnosti martensitických variant vzájemně kompenzovat své transformační deformace (tzv. **self-akomodace** z anglického označení „self-accomodation“). Důsledkem je schopnost martensitické fáze převzít (akomodovat) přesný makroskopický tvar fáze austenitické bez přispění mechanismu vzniku a šíření dislokací, ale pouze za pomoci deformačního mechanismu dvojčatění, při čistě teplotně indukované martensitické transformaci.



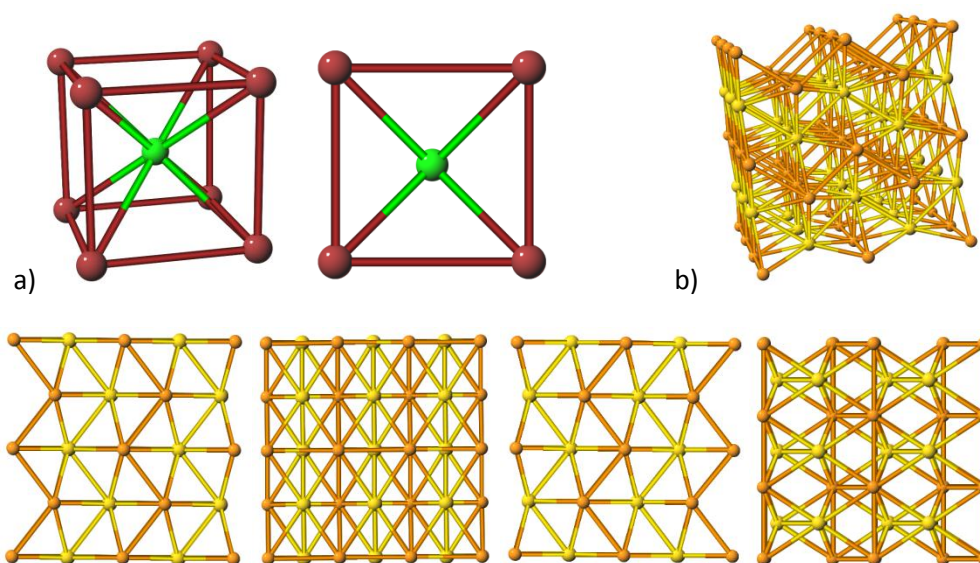
Obrázek 9 a-b) Schématické zobrazení dislokačního deformačního mechanismu. Trvalá deformace vzorku je realizovaná pohybem materiálu podél skluzových rovin. Krystalografická orientace deformované části materiálu je totožná s jeho nedeformovanou částí. c-d) Schématické zobrazení deformačního mechanismu dvojčatěním, při kterém původní a deformovaná část materiálu má vždy totožné krystalografické uspořádání, avšak natočené o specifický úhel α e). K deformaci dvojčatěním vždy dochází podél rovin dvojčatění a to takovým způsobem, že rovina dvojčatění je zároveň zrcadlovou rovinou atomárního uspořádání struktury.

Vedle smykové deformace materiálů skluzovým mechanismem za pomoci vzniku a šíření dislokací, při kterém nedochází k změně krystalografické orientace deformované části vzorku [obr. 9a-b](#), je dvojčatění další mechanismus deformace materiálů smykovým napětím, který hraje zásadní roli ve slitinách SMA. Při dvojčatění dochází k posunu atomů z jejich rovnovážných poloh takovým způsobem, že vznikne v materiálu rovina, která zrcadlí totožné krystalografické uspořádání atomů, jak je možné schématicky vidět na [obr. 9c-e](#). Této rovině zrcadlení říkáme též rovina dvojčatění.

Dvojčatění nastává pohybem dvojčatových dislokací v rovině dvojčatění. Mechanismus deformace dvojčatěním hraje klíčovou roli při fázové transformaci a deformaci SMA materiálů. Martensitická dvojčata vznikají při fázovém přechodu v nízkoteplotní fázi. Hlavním důvodem jejich vzniku je zajištění kompatibility deformace na fázovém rozhraní austenit/martensit. Dvojčata umožňují nehomogenní natočení mřížky takovým způsobem, aby šířící se fázové rozhraní [obr. 3](#) za sebou v ideálním případě nezanechávalo porušenou dislokační strukturu krystalové mřížky. Navíc je zde podstatný fakt, že roviny dvojčatění jsou relativně velice snadno pohyblivé.

2.1.2 Fáze s vysokou a nízkou symetrií krystalografického uspořádání

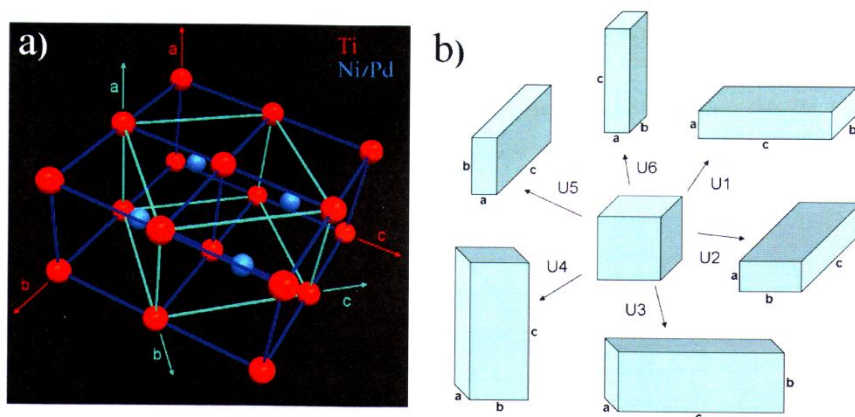
Při martensitické transformaci se setkáváme primárně se dvěma fázemi, vysokoteplotní fází austenitu stabilní za vyšších teplot, která je označována jako fáze s vysokou krystalografickou symetrií a nízkoteplotní fází martensitu, která je označovaná jako fáze s nižší symetrií. Např. u SMA slitin NiTi, NiTiPd, NiTiCu tvoří austenitickou fázi krystalografické uspořádání B2 [obr. 10a](#). Toto uspořádání se vyznačuje vysokou symetrií krystalografického uspořádání, což dokládá fakt, že všechny průměty elementární buňky jsou totožné, tedy neodlišitelné. Naproti tomu struktura martensitu B19 [obr. 10b](#) vlastní slitinám např. NiTiCu, NiTiPd, se vyznačuje nízkou symetrií krystalografického uspořádání, jak dokládají různé průměty elementární buňky. Pokud tedy existuje mechanismus, kterým může struktura B2 přejít do struktury B19 (existuje - martensitická transformace) mají atomy struktury B2 více možností (stupňů volnosti) jak dosáhnout ekvivalentní výsledné struktury, jak je schematicky znázorněno na [obr. 11](#).



Obrázek 10 a) 3D zobrazení elementární krystalografické buňky austenitu B2 vlastní např. slitinám NiTi, NiTiPd, NiTiCu. Tato struktura je označovaná jako vysokosymetrická neboť všechny průměty elementární buňky jsou totožné. b) 3D zobrazení elementární krystalografické buňky martensitu B19 vlastní slitinám např. NiTiCu, NiTiPd. Tato struktura je označovaná jako nízko symetrická, neboť jednotlivé průměty elementární buňky jsou odlišné a tedy nezaměnitelné. Z termodynamického pohledu má uspořádání B2 vyšší entropii nežli uspořádání B19.

V případě přechodu struktury B2 do B19 je možno vytvořit ortorhombický martensit šesti různými způsoby, tedy může vzniknout 6 různých variant martensitu V1-V6 B19 se stejným krystalografickým uspořádáním. U slitiny NiTi přechází struktura B2 martensitickou transformací do struktury B19', která díky dodatečné distorzi ortorhombické mřížky B19 vykazuje nižší stupeň symetrie než struktura

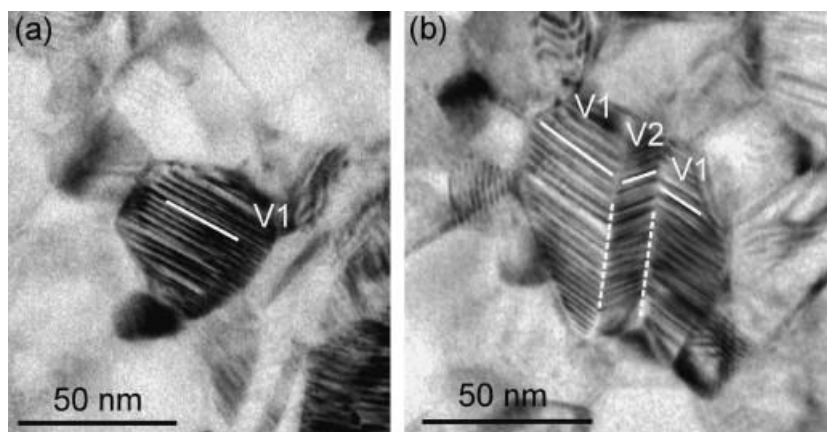
B19, čímž existuje 24 možných způsobů k vytvoření monoklinické struktury B19' ze struktury B2, tedy může vzniknout 24 různých variant martensitu V1-V24 B19' se stejným krystalografickým uspořádáním. Mechanismus přechodu B2 - B19 - B19' bude diskutován později v [kap. 3](#).



Obrázek 11 a) 3D zobrazení atomární struktury ukazuje souvislost mezi uspořádáním struktury B2 (tmavě modré čáry) a B19 (světle modré čáry), b) Schematické zobrazení šesti možných ortorombických variant martensitu B19, které můžou rovnocenně vzniknout martenzitickou transformací kubického austenitu B2.

2.1.3 Selfakomodace

Selfakomodace označuje schopnost martenzitické fáze při teplotně indukované martenzitické transformaci převzít (akomodovat) přesný makroskopický tvar fáze austenitické, jak je možné vidět na schematickém [obr. 14](#), kde v austenitické fázi **a)** se při chlazení nukleuje martenzitická fáze **b)**, která pohybem fázového rozhraní pohltí plně fázi austenitickou **c)** bez příznačné změny vnějšího makroskopického tvaru.



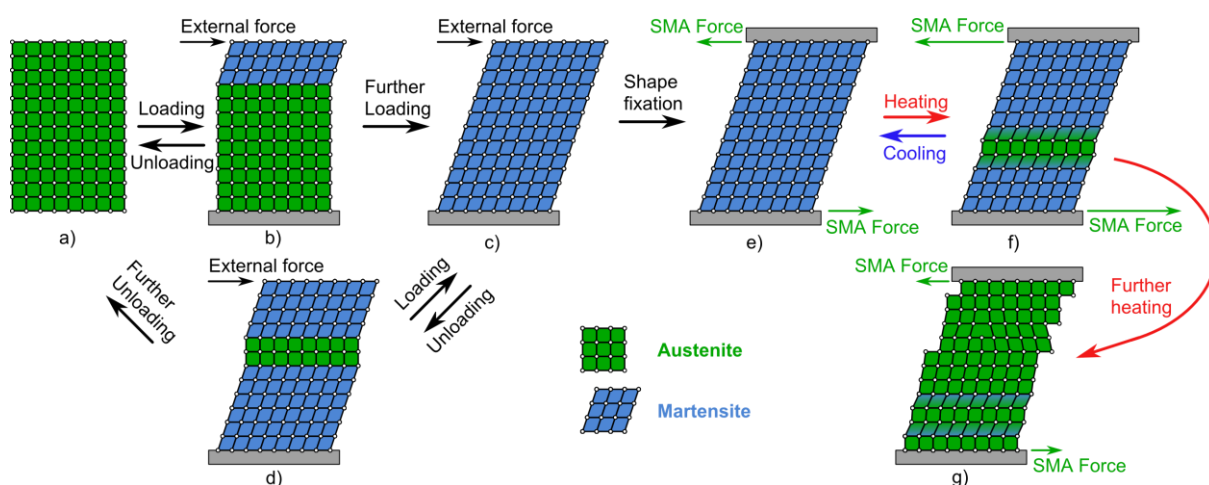
Obrázek 12 TEM mikrosnímky martenzitických nanozrn v polykrytalickém NiTi materiálu. „Compound“ dvojčata na atomární úrovni struktury B19' jsou paralelní k vyznačeným čarám. a) Monovariantní V1 zdvojitělý martensit, b) dvou variantní V1, V2 zdvojitělý martensit vyznačující se morfologií rybí kosti. Čárkované čáry naznačují spojovací roviny variant V1 a V2 [13].

Na [obr. 12](#) je na TEM mikrosnímcích vidět jak martenzitická fáze za pomoci mechanismu dvojčatění akomodovala původní tvar austenitického zrna o rozměrech několika desítek nanometrů. [Obr. 12a](#) ukazuje akomodaci austenitického zrna pouze jednou makroskopickou variantou martensitu V1,

kteřá je složena z dvojčat na úrovni několika meziatomových rovin tzv. „compound twins“, [obr. 12b](#) ukazuje akomodaci austenitického zrna dvěma makroskopickými variantami martensitu V1, V2, které jsou rovněž složeny z „compound twins“. Stejným mechanismem je možné při teplotně indukované martensitické transformaci akomodovat makroskopický tvar austenitického vzorku. V případě, že NiTi materiál je tvořený většími zrny $> 1 \mu\text{m}$, „compound twins“ dvojčatění se nepozoruje, místo něj se pozoruje jiný typ dvojčatění tzv. „Type II-twins“, který však nedokáže tak dokonale vyplnit zrno jedinou variantou, protože minimální šířka dvojčete je větší. Nicméně přesto dochází k selfakomodaci. Jak probíhá napětově indukovaná transformace v nanozrnech zatím nevíme.

2.1.4 Superelasticita

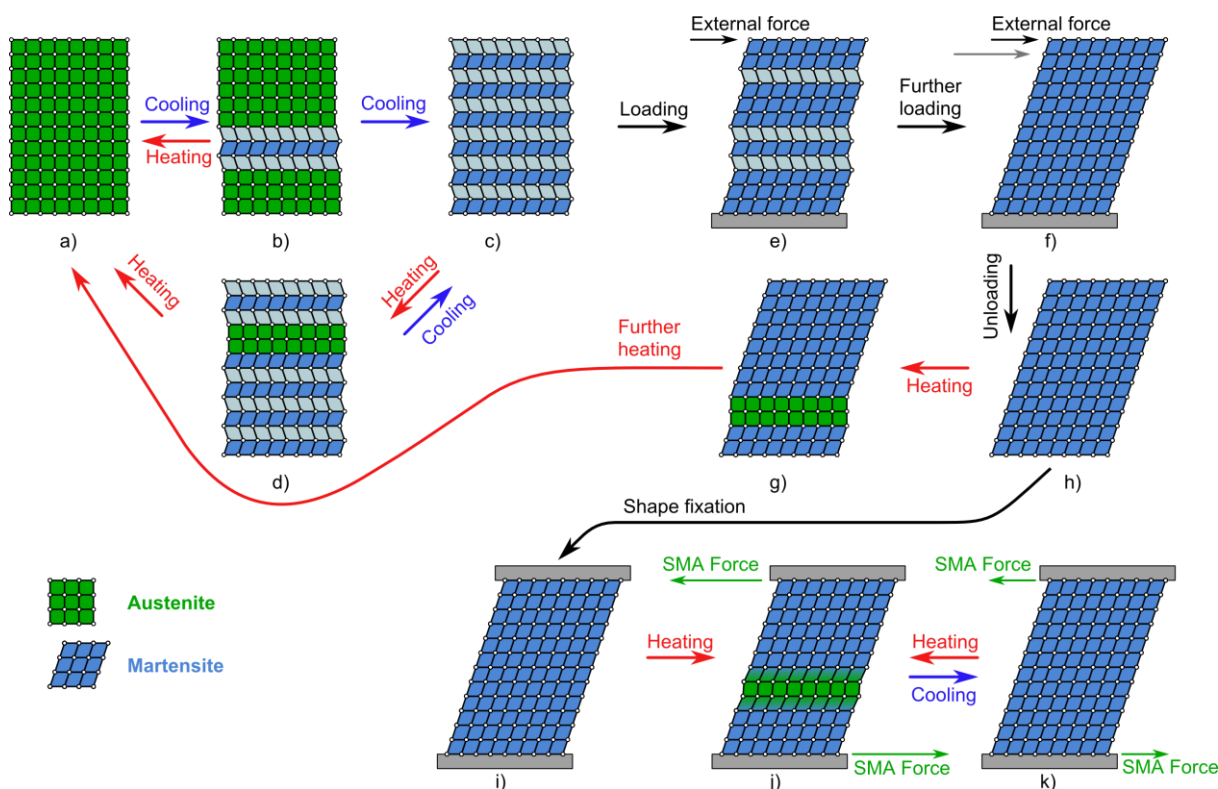
Superelasticita je základní funkční vlastnost SMA materiálu, jenž spočívá ve velké vratné deformovatelnosti $> 10 \%$ vysokoteplotní fáze austenitu. Vysoká vratná deformovatelnost je důsledkem napětově indukované fázové transformace $P \rightarrow M$, při které vzniká z fáze austenitu fáze martenzitická, která při odtížení zpětně transformuje do fáze austenitické $M \rightarrow P$. Martenzitická fáze díky své nízké symetrii krystalografického uspořádání může pod působením vnějšího napětí za pomoci mechanismu dvojčatění a pohybu vnitřních rozhraní mezi různými variantami zdvojitelného martensitu relativně snadno měnit svůj makroskopický vnější tvar, jak je možné vidět na schematickém [obr. 14](#), kde po aplikaci vnější mechanické síly na samo-akomodovaný martensit [c](#)), dojde k jeho reorientaci [e](#)), [f](#)). V případě, kdy martenzitická transformace je indukovaná vnějším napětím [obr. 13 a\) - b\)](#), vznikají přímo pouze ty varianty martensitu, které jsou v důsledku vnějšího mechanického napětí preferované. Při odtížení plně napětově indukovaného martensitu [c](#)) dojde při určité hodnotě mechanického napětí k nukleaci fáze austenitu [c\) - d\)](#), která díky své vysoké symetrii krystalografického uspořádání zaujme vždy jednoznačný vnější tvar [a\)](#).



Obrázek 13 Schématické znázornění i) napětově indukované martensitické transformace vysvětlující superelastické chování SMA slitin a-d), ii) aktuace tvarově fixovaného napětově indukovaného a reorientovaného martenzitu e-f), iii) možného mechanismu nízkoteplotního dodatečného tvarování již termomechanický upraveného vzorku SMA tzv. „LTSS - Low Temperature Shape Setting“ f-g).

2.1.5 Pseudoplasticita

Pseudoplasticita je vlastnost vlastní nízkoteplotní fáze martensitu. Martensitická fáze díky své nízké symetrii krystalografického uspořádání může pod působením vnějšího napětí za pomoci mechanismu dvojčatění a pohybu vnitřních rozhraní mezi různými variantami zdvojitěného martensitu relativně snadno měnit svůj makroskopický vnější tvar, jak je možné vidět na schematickém obr. 14, kde po aplikaci vnější mechanické síly na samo-akomodovaný martensit c) dojde k jeho reorientaci e), f). Různé varianty martensitického uspořádání jsou při odtižení stabilní h). Tato deformovatelnost dosahuje u polykrystalického TM hodnot cca. 6 % vzhledem k jeho základnímu austenitickému tvaru.



Obrázek 14 Schématické znázornění i) teplotně indukované martensitické transformace tzv. „self accommodation“ c) a zpětné martenzitické transformace a-d), ii) napětově indukované reorientace samo-akomodovaného vícevariantního martenzitu c, e) vedoucí k vytvoření monovariantního martenzitu f), iii) odtižení reorientovaného monovariantního martenzitu vysvětlující pseudoplastické chování SMA f, h), iv) tepelně indukované zpětné martenzitické transformace reorientovaného monovariantního martenzitu vysvětlující jev tvarové paměti SMA h, g, a), v) aktuaace tvarově fixovaného reorientovaného monovariantního martenzitu h-k).

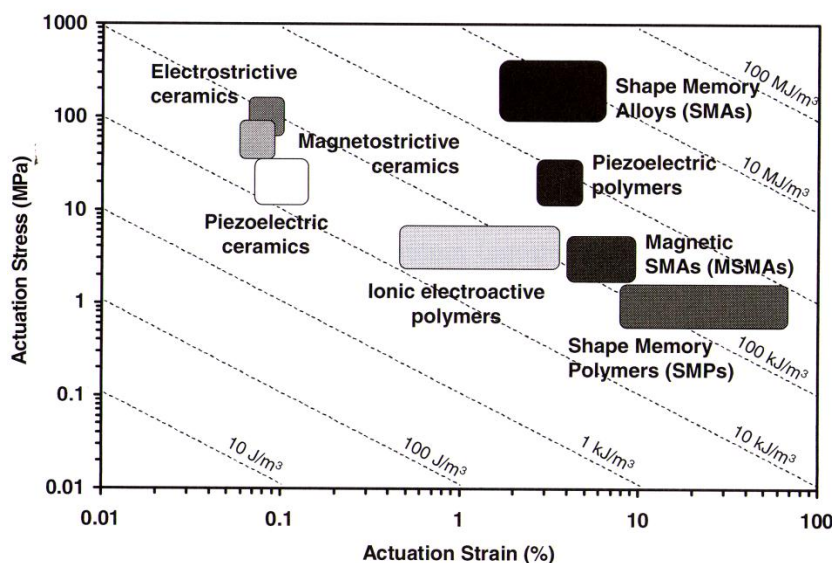
2.1.6 Jev tvarové paměti

Jev tvarové paměti lze jednoduše vysvětlit při využití definice jevů self-akomodace a pseudoplasticity. Pokud ochladíme austenitický vzorek bez vnějšího napětí pod hodnotu teploty M_s , dojde k transformaci $P \rightarrow M$ a fáze martensitická akomoduje makroskopický tvar austenitické fáze – jev self-akomodace obr. 14 a)-c). Takto vzniklý martensit je možné díky nízké symetrii krystalografického uspořádání martensitické fáze relativně snadno reorientovat, tedy měnit objemový podíl různých typů martensitických dvojčat a tím měnit makroskopický tvar vzorku cca do 6 % deformace vzhledem k základnímu makroskopickému austenitickému tvaru – jev pseudo-plasticita obr. 14 c), e), f), h). Pokud takto deformovaný martensit ohřejeme nad teplotu A_f dojde k inicializaci fázového rozhraní a

k transformaci $M \rightarrow P$ obr. 14 h), g), a). Jelikož austenitická fáze má vysokou symetrii krystalografického uspořádání, zaujme TM zpětně původní makroskopický austenitický tvar (různé varianty martensitických dvojčat přechází do původního jednoznačného austenitického uspořádání). Tento pozoruhodný mechanismus, při kterém lze ohřátím obnovit původní makroskopický tvar deformovaného SMA vzorku, je nazýván jevem tvarové paměti.

2.1.7 Aktuace

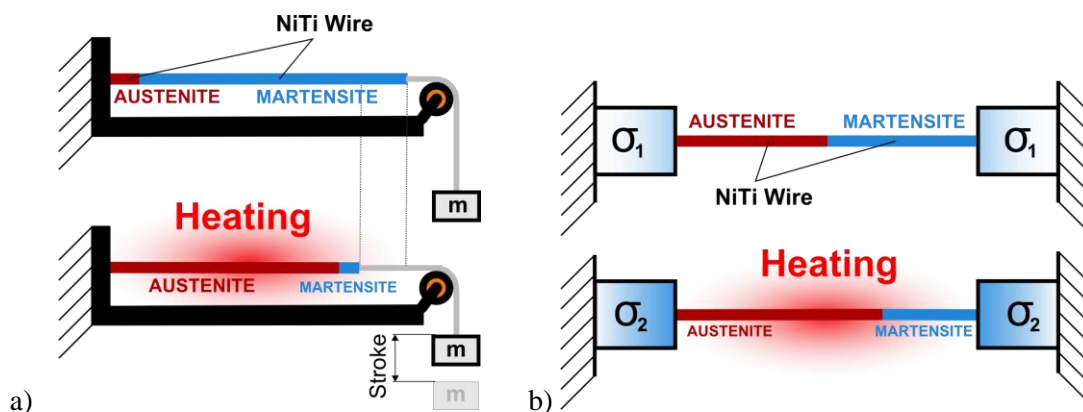
Jedním z hlavních průmyslových využití SMA materiálů v současné době je v oblasti medicíny, kde se využívá zejména jejich superelastického chování. Nicméně martensitická transformace u SMA materiálů je za vhodných podmínek spojena s vratnou makroskopickou změnou tvaru, čímž se nabízí možnost jejich využití jako teplotně aktivovaného aktuačního členu. Přes velice malou účinnost SMA členů, která je $< 5\%$ [7] si našly SMA aktuační členy své nezastupitelné místo v této oblasti použití, neboť schopnost aktuace je stejně jako u elektrostriktivních, nebo magnetostriktivních materiálů způsobená změnou atomárních vazeb v krystalové mřížce. Tento fakt umožňuje miniaturizaci SMA aktuátoru do oblasti nano rozměrů, bez omezení jejich funkčních vlastností. Navíc SMA aktuátory přes svou velmi malou účinnost vykazují vysokou hustotu aktuačního výkonu, jak je možné vidět z porovnání různých typů aktuátorů v obr. 15.



Obrázek 15 Diagram porovnávající různé typy aktivních materiálů z hlediska aktuační deformace, aktuačního napětí a hustoty aktuační energie [8].

Jedno z hlavních omezení, které SMA aktuátor má, spočívá v tom, že nedokáže samostatně cyklicky pracovat (výjimku tvoří SMA člen, který dokáže ve velmi omezeném rozsahu samostatně pracovat, díky vnitřním napětím vnesených do mikrostruktury tzv. **“Two way shape memory effect”** [6]) jako např. piezo aktuátor, který proporcionálně k přiloženému elektrickému napětí zvětšuje/zmenšuje svůj objem. Pro cyklickou funkci tepelně aktivovaného SMA aktuátoru je nutné v jeho neaktivním chladném stavu (nebo v průběhu chladnutí z aktivního austenitického stavu) vyvolat tvarovou změnu za pomoci působení vnější síly mechanismem nukleace (pouze v případě že SMA aktuátor přejde v aktivním stavu plně do fáze austenitické) a reorientace martensitické fáze.

SMA aktuační člen dokáže za určitých podmínek pracovat ve dvou krajních režimech a) režim konstantního zatížení a b) režim konstantní deformace, jak je schematicky naznačeno na obr. 16.



Obrázek 16 Schematické znázornění krajních režimů využití vláknového SMA aktuátoru. a) Režim konstantního zatížení. Pokud je osově zatížení SMA vlákna dostatečně velké, aby v chladném stavu došlo k osovému prodloužení vlákna mechanismem reorientace martensitu, pak při ohřátí vlákna nad teplotu A_f dojde k jeho zkrácení v důsledku transformace $M \rightarrow P$. b) Režim konstantní deformace. Pokud je TM za podmínek existence ekvilibria omezen konstantní deformací, pak jeho odezva v prostoru napětí-teplota je jednoznačně definovaná Clausius-Clapeyronovou rovnicí (3).

Režim konstantního zatížení

Režim konstantního zatížení SMA aktuačního členu, může být prakticky realizován např. závažím zavěšeným na SMA vlákne, jak schematicky ukazuje obr. 16a a umožňuje dosažení maximální aktuační deformace při minimální teplotní hysterezi. V neaktivním chladném stavu se SMA vlákno pod axiálním mechanickým napětím transformuje do napětím preferovaných variant martensitu, čímž dojde k makroskopickému prodloužení vlákna. V aktivním stavu je tepelně aktivována zpětná martensitická transformace, při níž vlákno přechází do základního (tedy kratšího) austenitického tvaru. Tento režim zatížení se rovněž používá pro charakterizaci základních parametrů SMA členu, jako jsou např. transformační teploty, transformační deformace viz kap. 5.3.

Režim konstantní deformace

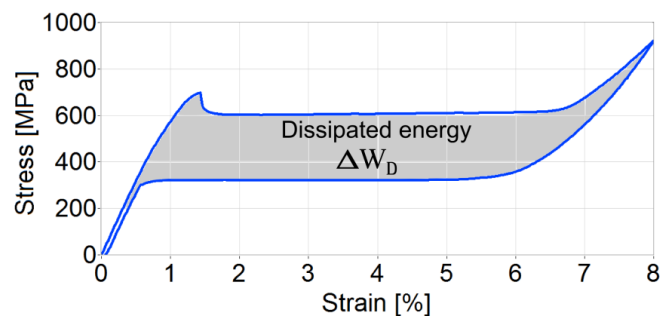
Režim konstantní deformace nastává za podmínek, kdy SMA člen obsahuje fázové rozhraní a jeho makroskopická deformace je fixovaná obr. 16b. V případě hypotetického bezhysterezního chování SMA členu obr. 1, byl by nárůst generovaného mechanického napětí jednoznačně popsán Clausius-Clapeyronovou rovnicí (3), neboť transformační změna délky vzorku ΔL je v ideálním případě konstantní. Z důvodu hysterezního chování SMA členu je však změna napětí s teplotou za podmínek konstantní makroskopické deformace odlišná (podrobný rozbor je možno nalézt v [14]). Schematicky je tento typ zatížení znázorněn na obr. 13 e)-f) a obr. 14 i)-k).

2.1.8 Tlumení

Jelikož pohyb fázového rozhraní austenit – martensit nebo pohyb rozhraní mezi různými variantami martensitu je vždy spojen s disipací energie, která však nezpůsobuje trvalé plastické poškození materiálů, je možné SMA člen použít pro disipaci energie, tedy jako cyklicky pracujícího tlumicího členu. Velikost disipované energie v rámci jednoho superelastického cyklu můžeme snadno spočítat a graficky určit viz obr. 17. Účinnost tlumení a životnost cyklicky dynamicky zatěžovaného SMA materiálu je značně závislá na efektivnosti odvodu disipovaného tepla z celého objemu vlákna do jeho okolí. Při neefektivním odvodu tepla dochází v důsledku nárůstu pracovní teploty ke zvýšení pracovního napětí, jak vyplývá z Clausius-Clapeyronového vztahu, což vede k spuštění plastických

deformačních procesů vedoucích k degradaci nebo úplnému potlačení tlumících schopností. Bližší informace lze nalézt např. [15, 16].

$$\Delta W_D = \oint_{dk} F dx$$



Obrázek 17 Graf zobrazuje superelastickou deformační křivku NiTi vlákna při pokojové teplotě. Šedá vnitřní plocha superelastické křivky vyjadřuje disipovanou energii ΔW_D .

3 Slitina s tvarovou pamětí NiTi

Slitiny s tvarovou pamětí, známé z anglické terminologie jako „Shape Memory Alloys – SMAs“, zaujímají v dnešní době, díky svým nekonvenčním termomechanickým vlastnostem (superelasticitě, pseudoplasticitě, jev tvarové paměti) nezastupitelné místo v mnoha průmyslových oblastech [17], zejména však v lékařství [18], kde otevřely cestu k inovativním postupům, které vedly k zjednodušení stávající metodiky léčby nebo umožnily vznik nových operačních řešení. Například rozšíření neinvazivní léčby stentováním, kdy zúžené místo v těle (žíla, céva, jícn, atd.) je roztaženo expanzní silou stentu, které by nebylo možné bez využití velké vratné deformovatelnosti SMA slitin (příklad jícnového stentu můžeme vidět na [obr. 18](#)).

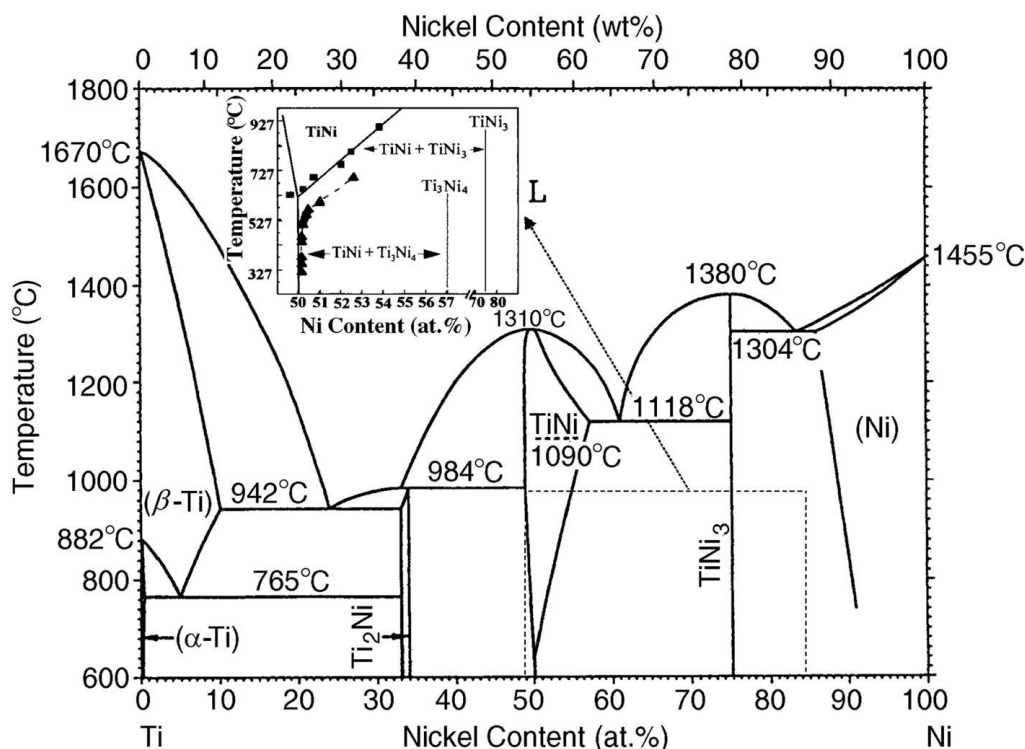


Obrázek 18 Jícnový stent české firmy ELLA-CS, s.r.o. s označením SX-ELLA Stent Esophageal HV - HV STENT [19]. Tento stent je určený k expanznímu uvolnění zúžení jícnu, způsobené onemocněním např. v důsledku rakovinného nádoru. Tělo stentu je upleteno z nitinolového drátu, jehož superelastických vlastností se využívá k samoexpanzi stentu bezprostředně po jeho vysunutí ze zavaděče na potřebném místě v jícnu.

Jak již bylo zmíněno, fyzikálním vysvětlením nekonvenčního termomechanického chování SMA je vratná bezdifúzní fázová (martensitická) transformace v pevném skupenství mezi vysokoteplotní fází austenitu a nízkoteplotní fází martensitu řízená změnou teploty či mechanického napětí [20]. Do třicátých let minulého století se datuje první publikace (A. Ölander 1932) o superelastickém chování slitiny zlata-Au a kadmia-Cd. V roce 1938 Greninger a Mooradian pozorovali vznik a zánik martensitické fáze při chlazení a ohřevu slitiny mědi-Cu a zinku-Zn. Následně Kurdjumov a Khandros (1949) a Chang L. C. & Read T. A. [21] (1951) popsali základní jevy tvarové paměti řízené termoelastickým chováním martensitické fáze [6]. V roce 1959 William J. Buehler začal svůj cílený výzkum na ekvatomární kompozitní slitině niklu-Ni a titanu-Ti v Naval Ordnance Laboratory, White Oak, Maryland a jako první pozoroval na této slitině jev tvarové paměti [22]. Během následujících padesáti let vývoje slitin SMA byl jev tvarové paměti pozorován na mnoha dalších binárních i ternárních slitinách [6], nicméně pouze slitiny odvozené od slitiny NiTi zatím našly významné průmyslové uplatnění. Stalo se to především v důsledku prosazení superelastických aplikací NiTi v lékařství [23]. To bylo umožněno díky vynikající biokompatibilitě slitin NiTi, přestože samotný prvek Ni je pro tělo toxický.

Krystalografická struktura vysokoteplotní austenitické fáze slitiny NiTi je kubická, prostorově středěná BCC, její strukturbericht je B2 (CsCl). Rovnovážný fázový diagram slitiny NiTi je zobrazen na [obr. 19](#). Z diagramu je patrné, že zatímco při teplotách nad 600 °C je uspořádána intermetalická fáze B2 ve slitině termodynamicky stabilní v poměrně širokém intervalu složení, při pokojové teplotě je oblast stability fáze B2 omezena na složení velmi blízké poměru Ni a Ti 1:1. Při ochlazení austenitické fáze

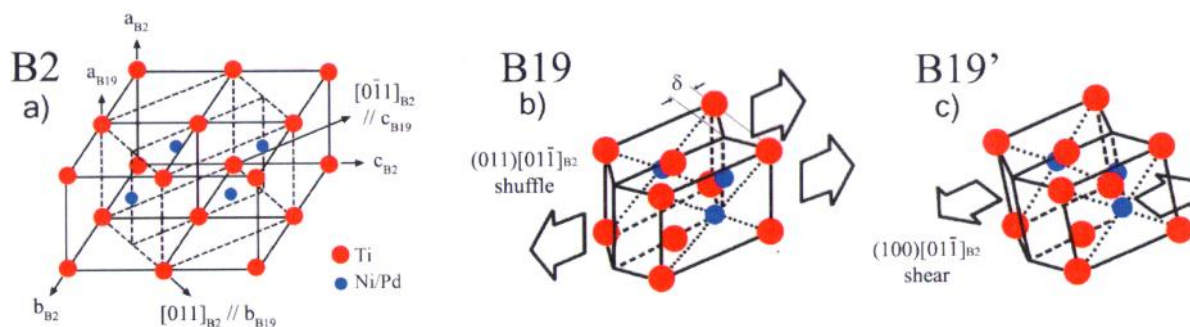
pod kritickou teplotu M_s („martensite start“) dojde k nukleaci a růstu nízkoteplotní fáze martensitu s monoklinickým uspořádáním typu B19'. Pro úplnost je třeba poznamenat, že u slitiny NiTi, při ochlazování austenitické fáze, je před transformací do martensitu někdy pozorován přechod do další strukturní fáze, která je označována jako R-fáze, podle rhombohedrální distorze kubické austenitické fáze. Naopak, při zvýšení teploty nízkoteplotní fáze B19' nad kritickou hodnotu A_s („austenite start“), dojde ke zpětné transformaci, při které krystalografické uspořádání martensitické fáze B19' s nižší symetrií přechází do původního krystalografického uspořádání austenitické fáze B2 s vyšší symetrií [5, 6].



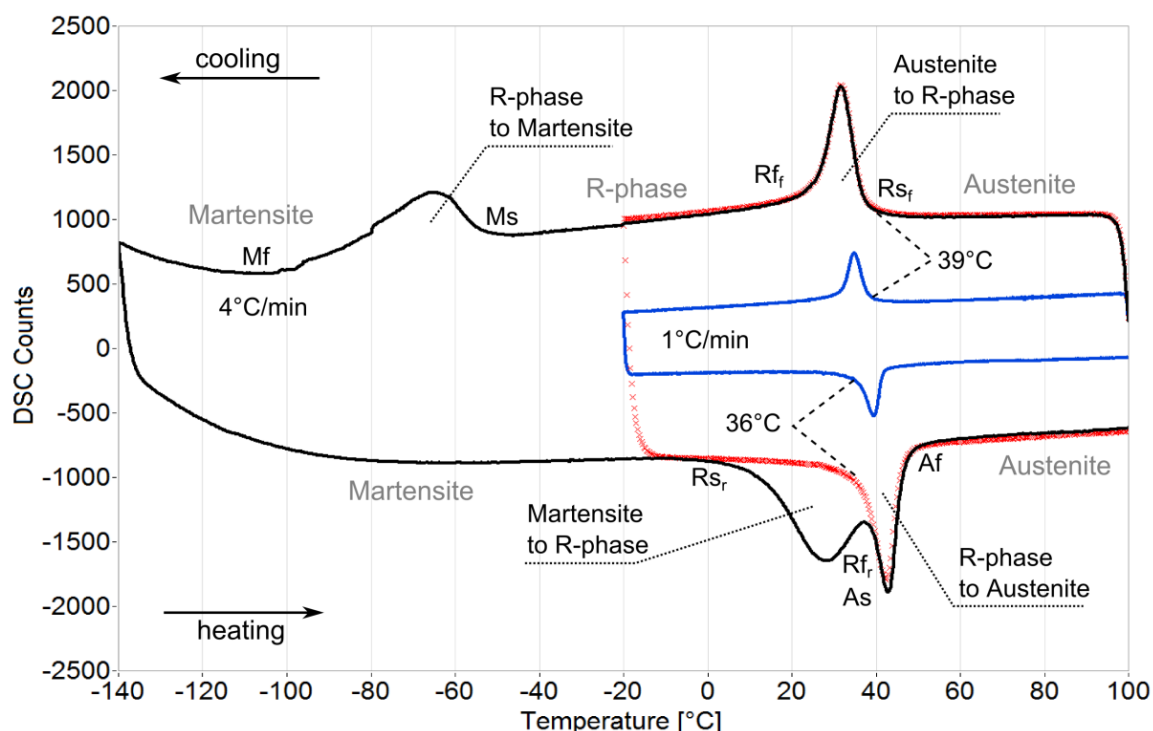
Obrázek 19 Fázový diagram slitiny TiNi podle [24], kterému je přidána fázová rovnováha mezi austenitickou B2 fází a fází Ti_3Ni_4 [25].

Přidáním vhodné příměsi do slitiny NiTi lze měnit její krystalografické a termodynamické charakteristiky jako jsou mřížové parametry, transformační teploty a prodloužení, šířku hystereze, typ martensitické transformace apod. Na obr. 20 je schematicky znázorněn přechod atomární kubické struktury austenitu B2 do monoklinické struktury martensitu B19' přes ortorhombickou strukturu B19 ve slitině NiTiCu podle Otsuka a Rena [5]. Transformace B2 do B19' je popsána ve dvou teoretických krocích, kdy nejprve B2 struktura přejde zkrácením ve směru osy $[100]_{B2}$, prodloužením ve směru osy $[0-11]_{B2}$ a malým posunem atomů (nedojde k zásadní deformaci základní mřížky) ve směru bazální roviny $(011)[01-1]_{B2}$ charakterizované amplitudou δ do struktury B19. Je třeba poznamenat, že ve směru osy $[011]_{B2}$ dojde také k nepatrnému posuvu (prodloužení nebo zkrácení). Struktura B19' vznikne následným dodatečným smykem v nebazální rovině $(100)[01-1]_{B2}$.

Martensitická transformace patří do skupiny fázových přechodů prvního druhu. Fázové přechody prvního druhu jsou charakteristické tím, že látka při fázovém přechodu uvolňuje anebo přijímá teplo označované jako skupenské teplo fázové přeměny (latentní teplo). Detekce latentního tepla fázové přeměny pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie DSC („Differential scanning calorimetry“) se využívá jako základní zkušební metoda pro určení transformačních teplot a latentního tepla slitin SMA.



Obrázek 20 Strukturní vztah mezi B2 základní austenitickou konfigurací a dvěma typy martenzitů B19 a B19' ve slitině NiTiCu [5].



Obrázek 21 Graf zobrazuje DSC měření latentního tepla NiTi drátu s označením FWM_NiTi6 (výrobce FWM) o průměru 0.1 mm přístrojem LINKAM při rychlosti 4 °C/min v teplotním rozsahu (100; -140; 100) °C [černá], (100; -20; 100) °C [červená], a při rychlosti 1 °C/min v teplotním rozsahu (100; -20; 100) °C [modrá]. Měření detekují při chlazení latentní teplo transformace fáze austenitu do R-fáze a dále R-fáze do fáze martensitu a zpětné transformace při ohřevu. Z měření je patrné, že fázová transformace R→M a M→R má hysterezi > 50 °C. Při vyhodnocování měření je však nutné brát zřetel na princip měření a předejít chybným závěrům o transformačních teplotách. Z měření transformace A→R a R→A při různých rychlostech je patrné, že především teplota ukončení transformace je nereálně závislá na rychlosti změny teploty. Při vyšší rychlosti 10 °C/min byla hystereze transformace vyhodnocena na hodnotu 20 °C, reálně však je pravděpodobná hodnota hystereze této transformace několik kelvinů [26].

Na obr. 21 je zobrazen záznam dat z DSC měření nitinolového drátu firmy FWM s označením NiTi#6 s průměrem 0,1 mm. V grafu jsou zobrazeny celkem tři měření i) teplotní cyklus (100; -140; 100)°C s rychlostí změny teploty 4°C/min (černá), kde při chlazení je zřetelně patrný přechod austenitu do R-fáze a dále R-fáze do Martensitu a při ohřevu přechod martensitu do R-fáze a dále R-fáze do austenitu, ii) teplotní cyklus (100; -20; 100)°C s rychlostí 4°C/min (červená), kde při chlazení je patrný přechod austenitu do R-fáze a při ohřevu přechod R-fáze do austenitu, iii) teplotní cyklus (100; -20; 100)°C s rychlostí 1°C/min (modrá), který měří stejné fázové přechody jako v případě ii). Z rozdílu

měření ii) a iii) je patrný vliv rychlosti změny teploty na výslednou detekci transformačních teplot a to zejména ukončení transformace. Posuv píku vychází z principu měření zařízením DSC firmy Linkam a je způsoben generovaným latentním teplem fázového přechodu.

3.1 Výroba slitiny NiTi

Pro výrobu slitin NiTi se využívá dvou základních postupů: a) odlévání ingotů, který zaujímá dominantní postavení a b) metod výroby slitin pomocí práškové metalurgie. Obecně platí, že slitiny vyrobené práškovou metalurgií vykazují větší obsah koncentrace oxidů > 1200 ppm (oproti koncentraci oxidu v ingotu < 500 ppm) a určitý stupeň pórovitostí. Pórovitost je pro většinu technických aplikací nevhodná, vyjma lékařských aplikací a to především implantátů, kde je žádoucí z důvodu přizpůsobení mechanických vlastností okolnímu prostředí a lepší biokompatibilitě. Naproti tomu vysoká technologická a cenová náročnost výroby slitiny NiTi pomocí metod odléváním ingotu, která ne vždy vede k požadovaným výsledkům a to především ve vztahu k sledovaným transformačním teplotám jako je M_s , dává prostor pro metody výroby funkčních součástí práškovou metalurgií. Hlavní předpokládané přednosti práškové metalurgie jsou snížení ekonomické náročnosti, možnost přesnější kontroly transformačních teplot a výroba polotovarů o tvaru blízkém funkční součástí (konvenční obrobitelnost NiTi slitin je obecně velmi špatná).

3.1.1 Metody odlévání ingotů používané pro výrobu NiTi slitin

1. Vakuové indukční Tavení - Vacuum Induction Melting (VIM)

Požívá se keramický, nebo měděný tavicí kelímek

2. Vakuové obloukové přetavování - Vacuum Arc Remelting (VAR)

Používá se systém jak se ztrátovými elektrodami, tak s bezztrátovými elektrodami

3. Tavení pomocí elektronového paprsku - Electron Beam Melting

4. Elektrostruskové přetavování - Electroslag remelting.

5. Plasmové obloukové přetavování - Plasma Arc Melting

6. Tavení elektronovým svazkem systémem s dutou katodou - Hollow Cathode e-Beam Melting.

3.1.2 Metody výroby slitin NiTi pomocí práškové metalurgie

Metody výroby slitin NiTi pomocí práškové metalurgie lze z hlediska typu kovového prášku vstupujícího do procesu kompaktizace rozdělit na metody využívající prášky o potřebné kompozici a metody využívající elementární prášky Ni a Ti.

Mezi základní metody vytváření práškové kovové kompozice patří:

Plynová atomizace – Gas atomisation – tato metoda využívá vysokotlakého proudu inertního plynu, jenž impaktuje taveninu o potřebné kompozici. Impakt (výbuch) způsobí roztříštění taveniny do malých částic, které po zchlazení vytvoří prášek slitiny NiTi o potřebné kompozici.

Proces rotační elektrody - Rotating Electrode Process (REP) – zde se využívá vysokou rychlostí rotujícího tyčového materiálu slitiny NiTi o potřebné kompozici, který je impaktovaný plasmovým paprskem. Impakt způsobí postupné oddělování malých zrníček materiálu o požadované kompozici.

Proces dopování materiálu vodíkem s následnou mechanickou dezintegrací - Hydriding and mechanical "shattering" – Tato metoda využívá snadné difuzivity vodíku do slitiny NiTi. Určitým procesem lze zvýšit obsah dusíku až na 40 %, což je koncentrace plně postačující pro zkřehnutí materiálu natolik, že následné vhodné mechanické zatížení způsobí dezintegraci a rozpad materiálu na prášek, který lze následným žíháním ve vakuu od vodíku plně vyčistit.

Mechanické legování - Mechanical alloying – Zde se využívá předlegovaných prášků o požadované kompozici anebo prášku čistých kovů, které se namíchají v požadovaném koncentračním poměru. V obou případech jsou prášky vyrobeny mechanickým způsobem otěrem anebo mletím v kuličkových mlýnech. Hlavním problémem těchto metod je vysoká oxidace prášku při procesu mletí.

Zinkové rozpouštědlo - Zinc menstruum – Tato metoda využívá roztavené zinkové lázně, která působí na slitinu NiTi jako rozpouštědlo a vytvoří z NiTi kusového materiálů houbovitou strukturu, která může být následně mechanicky tvarovaná. Proces atomizace zinkového roztoku po rozpuštění NiTi s následnou destilací zinku umožňuje vznik téměř dokonale sférického NiTi prášku o požadované kompozici.

Melt spinning s následnou mechanickou desintegrací materiálu na prášek - Melt spinning and then mechanically pulverizing

Pro kompaktizaci předlegovaných prášků se používá řada metod, mezi něž patří **CIP (Cold Isostatic Pressing)** s následným slinováním, **CAP process**, **HIP'ping**, **direct powder rolling**, **hot extrusion**, atd. Obecně bylo nejlepších výsledků dosaženo při slinovacích teplotách 1100 - 1200 °C.

Impaktní kompaktizace byla úspěšně použita pro vytvoření materiálu s hustotou > 98 %. Následné slinování dokonce prokázalo vytvoření materiálu se 100 % hustotou. Zajímavé je, že vzniklé kompaktované materiály vykazují bimodální zrnovou strukturu, která je složená z velkých zrn o velikosti kompaktovaného prášku, která jsou obklopena ultrajemnými zrny o velikosti cca. 50 nm. Oblasti s amorfním charakterem mikrostruktury byly rovněž pozorovány.

Metody práškové metalurgie využívající prášku čistých kovů odstraňují výrobní problémy předlegovaných prášků, nicméně vznikají další problémy, jako je Kirkendalova porozita a teplo vznikající při silné exotermické reakci $\text{Ni} + \text{Ti} = \text{NiTi}$, která dokáže kompaktizovaný prášek ohřát na teploty > 1100 °C. Mezi základní používané metody kompaktizace prášku čistých kovů Ni a Ti patří: **Cold pressing and sintering**, **vacuum hot pressing**, **Combustion synthesis**, **SPS (Spark plasma sintering)** [27].

3.2 Výroba, vlastnosti a použití tenkých vláken NiTi v textilních aplikacích

Za tenká vlákna NiTi lze obecně považovat dlouhé drátové prvky s průměrem < 150 μm. V současné době používané výrobní technologie SMA vláken dokáží produkovat NiTi vlákna s průměrem menším než lidský vlas o průměru cca. 20 μm, které plně vyhovují požadavkům textilního průmyslu. Tenká vlákna NiTi jsou konvenčně vyráběna z odlévaných ingotů, z nichž jsou nejprve vyrobeny tyče procesem extruze. Průměr tyčí se následnými termomechanickými procesy (mechanické protahování a žíhání) redukuje na průměr blízký požadovanému vlákně. Posledním velmi důležitým procesem je

závěrečné tažení vlákna přes diamantové očko za studena, které vtiskne vláknu finální průměr (který se následným žíháním může v určitém rozsahu změnit) a definovaný stupeň tváření za studena CW, který je pro následné termomechanické zpracování zásadní a má přímý vliv na funkční vlastnosti vláken.

Tabulka 1 Seznam dodavatelů NiTi SMA materiálů

Fort Wayne Metals – FWM	http://www.fwmetals.com/
SAES Getters Group – SAES Smart Materials	http://www.shape-memory-alloys.com/
SAES Getters Group – SAES Memry	http://www.memry.com/ http://www.memory-metalle.de/
NDC	http://www.nitinol.com/
Dynalloy, Inc.	http://www.dynalloy.com/
Furukava Techno Material	http://www.fitec.co.jp
Johnson Matthey Medical	http://jmmedical.com/nitinol.html
http://www.minitubes.com	http://www.minitubes.com
NiTi Tubes LLC	http://www.ni-ti.com
ENDOSMART Medical Nitinol Solution	http://www.endosmart.com/

Tenká vlákna NiTi jsou v současné době komerčně dostupná od několika výrobců, viz např. [tab. 1](#). Prodávají se ve stavu po závěrečném tažení za studena označována jako „**/Hard/**“, cold-worked, as-drawn“ a jako rovně žíhána s označením **/SA/** ("straight annealed"). Vlákno ve stavu hard nevykazuje funkční termomechanické vlastnosti, jako je superelastická nebo jev tvarové paměti. Vlákno ve stavu SA je výrobcí vláken žíháno v cca 6 metrů dlouhé tubulární peci s ochrannou argonovou atmosférou po dobu několika minut při malém axiálním zatížení vlákna tak, aby funkční vlastnosti vykazovaly co největší stabilitu, případně aby byly optimalizovány únavové vlastnosti vláken pro případy, kdy je vlákno primárně používáno pro výrobu tělních implantátů.

Tabulka 2 Přehled NiTi drátu nabízené firmou Memry GmbH. Slitiny označené N, S, C jsou chemickou kompozicí nastaveny jako dráty superelastické. Slitiny označené B, M, H, Flexinol Wire jsou chemickou kompozicí nastaveny jako dráty aktuátorové. Hodnota teploty u parametru Af udává přibližnou hodnotu teploty, při které se materiál bez vnějšího napětí plně nachází v austenitické fázi.

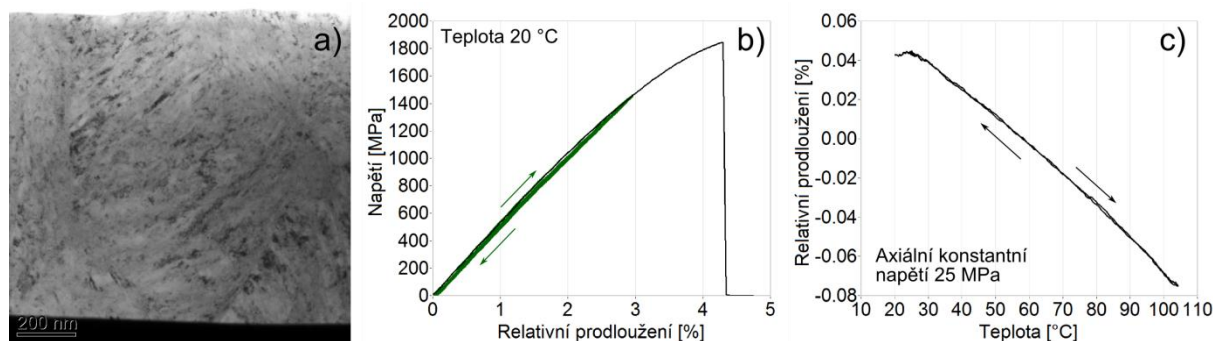
Alloy N	Superelastic Alloy	Superelastic standard alloy, 'colder' than alloy S (Af ca. -15° C)
Alloy S	Superelastic Alloy	Superelastic standard alloy, 'softer' than alloy N (Af ca. 0° C)
Alloy C	Superelastic Alloy	Cr-doped superelastic alloy, 'stiffer' than alloy S and N
Alloy B	Actuator Alloy	Body temperature alloy (Af ca. 35° C)
Alloy M	Actuator Alloy	Actuator Alloy with intermediate transformation temperatures (Af ca. 65° C)
Alloy H	Actuator Alloy	High temperature actuator alloy (Af ca. 95° C)
Flexinol Wire	Actuator Alloy	Especially optimized actuator wire with high fatigue resistance (Af ca. 100° C)

NiTi vlákna se dělí do dvou základních skupin „Super-elastické - Superelastic Alloy“ vlákna a „aktuátorové - Actuator Alloy“ vlákna. Super-elastická vlákna se vyznačují tím, že za pokojové teploty

se nachází ve fázové kompozici austenitu a zaujímají jednoznačný základní výchozí tvar. Ochlazením anebo vnějším mechanickým zatížením je možné indukovat martensitickou transformaci, která je spojená v případě přítomnosti dostatečné vysokého vnějšího napětí s příznačnou změnou tvaru. Po zahřátí anebo odtížení se vlákno samovolně (zpětnou transformací) navrátí do původního tvaru. „Aktuatorové“ vlákna se obecně vyznačují tím, že při pokojové teplotě se nachází ve fázi martensitu, který lze relativně snadno v rozsahu cca. 6 % pseudoplasticky deformovat, avšak po jejich ohřátí se indukuje zpětná fázová transformace a vlákno zaujme výchozí austenitický tvar. Z materiálového pohledu se nejedná o dvě různá vlákna, ale pouze o mírně pozměněnou kompozici slitiny NiTi, což vede k posunu transformačních teplot, [obr. 44a](#). V [tab. 2](#) je uvedeno členění NiTi drátu firmou Memry GmbH, která rozdělení vláken vztahuje k transformační teplotě A_f , což je nejmenší teplota, při které plný objem materiálu bez vnější napjatosti při zpětné transformaci $M \rightarrow P$ přejde do fáze austenitické.

3.3 NiTi vlákno po závěrečném tažení za studena (cold worked wire)

Vlákno při závěrečném tažení za studena může získat stupeň přetváření ($/CW/$ [kap. 8.2](#)) v rozsahu 10 – 90 % (komerčně dodávané cca. 40 - 50 % CW). Obecně vlákno po tažení za studena nevykazuje funkční termomechanické vlastnosti jako je např. superelastická nebo jev tvarové paměti (pravděpodobně díky vysoké dislokační hustotě) a jeho základní tvar je daný plastickou deformací při tváření. Vlákno ve stavu hard vykazuje vysokou pevnost ≈ 2 GPa, elastická oblast zatížení přesahuje 3 % deformace (u CW 45 %) a vlákno navíc vykazuje záporný teplotní koeficient [obr. 22](#).



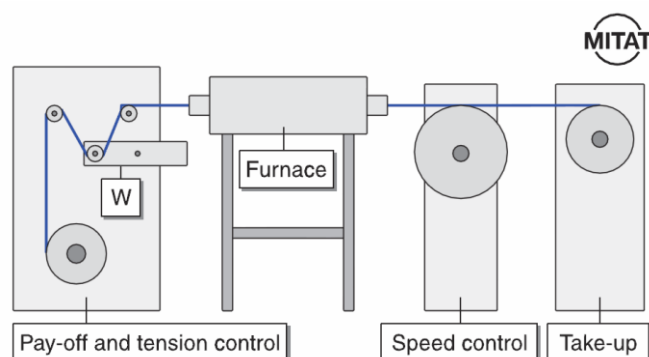
Obrázek 22 Charakterizace NiTi vlákna po závěrečném tažení za studena CW 45 % – HARD stav. a) TEM mikrosnímek mikrostruktury vlákna. Podrobná difrakční analýza mikrostruktury vlákna ukázala, že vykazuje nanozrnou, částečně amorfní strukturu [28], b) záznam deseti tahových cyklů do 3 % deformace při pokojové teplotě vykazuje čistě elastické chování (zelená křivka) a tahová křivka do přetržení (napětí je kompenzované na aktuální průřez), c) záznam prodloužení vlákna při teplotním cyklování vykazuje záporný teplotní koeficient. Vlákno bylo v tomto případě ohříváno průchodem elektrického proudu a jeho teplota počítána dle vzorce (6).

Záporný teplotní koeficient je pravděpodobně způsobený zbytkovým remanentním martensitem tahově deformovaným podél osy vlákna (zbytkový remanentní martensit existuje v hard vláknech za pokojové teploty v protažené formě podél osy vlákna jen díky vnitřním deformačním napětím vzniklých v materiálu při tažení za studena), který se snaží při zvyšování teploty zkrátit do původní austenitické délky (Clausius-Clapeyronová [rov. \(3\)](#), aktuace [kap. 2.1.7](#)). Zkrácení martensitu však brání elastická deformace okolní nanozrné, částečně amorfní mikrostruktury, která působí jako zpětná pružina („bias spring“) a proto je tento proces záporné termální expanze do určité teploty vratný. Při dalším zvyšování teploty vlákna > 100 °C začínají v mikrostruktuře probíhat nevratné

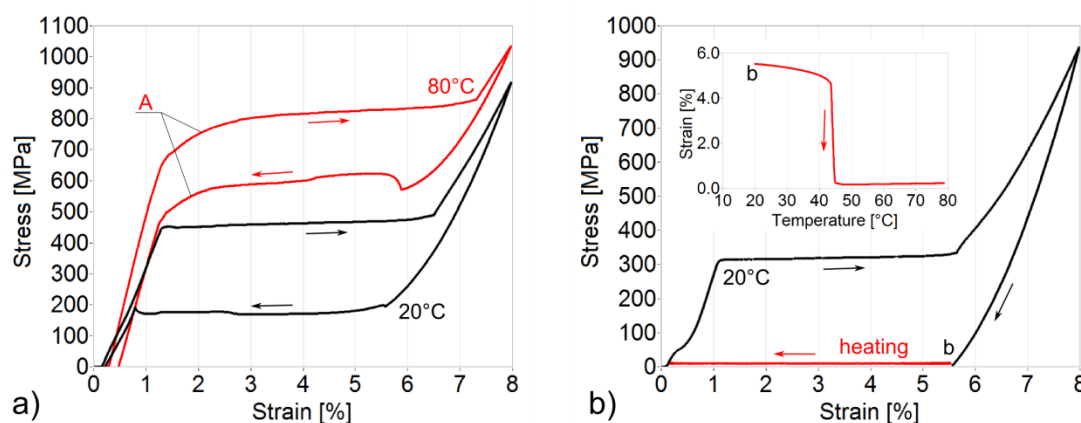
odpevňovací procesy, které způsobují zkrácení, případně prodloužení vlákna a budou podrobněji diskutovány a popsány v [kap. 8](#).

3.4 NiTi vlákno po závěrečném tažení za studena a žíhání v tubulární peci výrobcem (straight annealed wire)

Hard vlákno, které nevykazuje funkční termomechanické vlastnosti primárně díky vysoké koncentraci defektů vzniklých tažením materiálu za studena, musí být odpevněno procesem termomechanického zpracování. To se v současné době děje na straně výrobců vláken v tubulární peci, jejíž schéma můžeme vidět na [obr. 23](#). Žíháním získá vlákno nejen funkční termomechanické vlastnosti, ale i základní výchozí austenitický tvar, který vlákno přijme v průběhu procesu termomechanického zpracování. Popis mechanismu, který vede jednak k nastavení funkčních termomechanických vlastností a tvaru NiTi vláken, je jedním z úkolů této práce a bude diskutován později v [kap. 8.2](#).



Obrázek 23 Schématický obrázek tubulární vzduchové pece používané při termomechanickém zpracování tenkých NiTi vláken. Vlákno se převíjí z cívky na cívku (Pay-off, Take-up) pod konstantní axiální silou (Tension control) konstantní rychlostí (speed control) [29].



Obrázek 24 Ukázka funkčních vlastností NiTi vláken termomechanicky zpracovaných dodavatelem FWM [83]. a) Vlákno s označením NiTi#1 vykazuje za teploty 20 °C a vyšší superelastické chování. b) Cyklus jevu tvarové paměti na aktuátorovém vlákně s označením NiTi#6.

Příklady funkčních vlastností komerčně žíhaných NiTi vláken jsou zobrazeny na [obr. 24a](#). Vlákno s označením NiTi#1 vykazuje za teploty 20 °C a vyšší superelastické chování – deformace > 8 % je plně vratná. Při teplotě 80 °C se na začátku transformace $P \rightarrow M$ (bod A) objevuje zakřivení horního a dolního pláta. Toto chování není vlastní SMA drátu, ale je dáno nedokonalostí teplotní komory, která

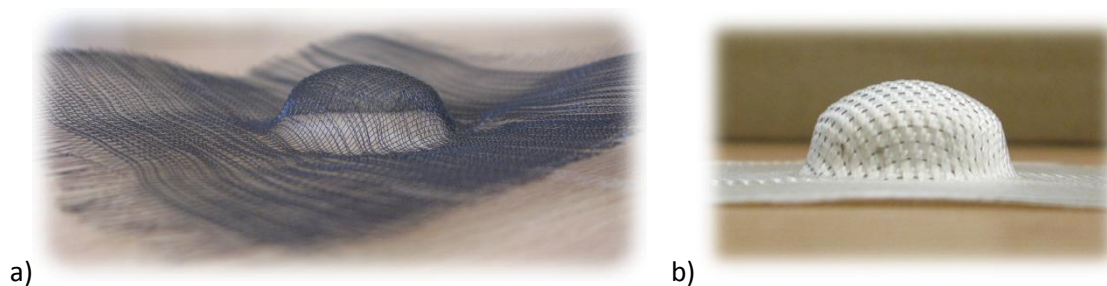
ohřívá drát nehomogenně (gradientně), transformace pak začíná nejdříve na nejchladnějších místech (na okraji testovaného vlákna), viz Clausius-Clapeyronová rovnice, rov. (3). Záznam deformačního cyklu aktuátorového vlákna s označením NiTi#6 na obr. 24b ukazuje nevratnou transformaci $P \rightarrow M$ s trvalou deformací $> 5\%$ (bod b), která je však vratná při ohřevu nad transformační teplotu A_f . Vložený graf deformace – teplota ukazuje záznam průběhu zkrácení vlákna při jeho ohřevu na teplotu $80\text{ }^\circ\text{C}$ za axiální napjatosti 10 MPa . K zpětné transformaci došlo při teplotě $44\text{ }^\circ\text{C}$ což je v dobré shodě s DSC měřením obr. 21.

3.5 Použití tenkých vláken NiTi v textilních aplikacích

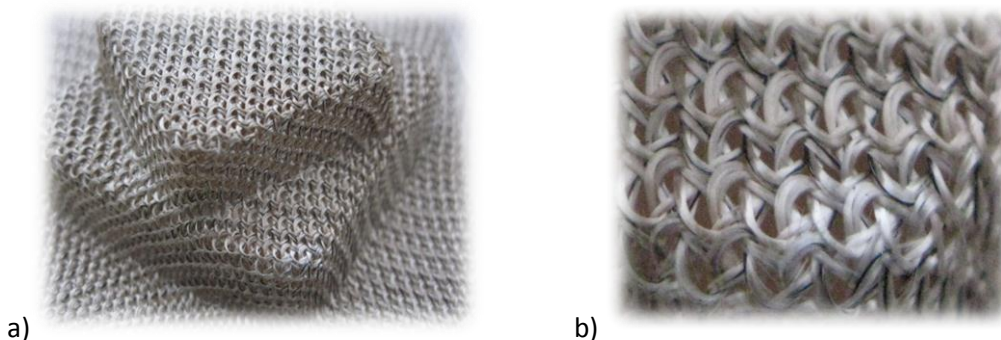
NiTi textilie můžeme primárně rozdělit do dvou základních skupin: **a)** čistá NiTi textilie vyrobená pouze z NiTi vláken, **b)** kompozitní textilie, vyrobená z textilních vláken a NiTi vláken. Textilie tvořená pouze NiTi vlákny plně přejímá všechny funkční vlastnosti lineárních vláken a transformuje je do plošného elementu a to zejména jevu tvarové paměti. Výsledné mechanické vlastnosti pak do značné míry závisí na zvolené technologii produkce tkaniny, kde dle zvoleného technologického způsobu integrace vláken můžeme velkou měrou ovlivňovat základní mechanické vlastnosti a anizotropii chování. Ukazuje se, že i minoritní zastoupení NiTi vláken v kompozitní textilií dokáže zásadním způsobem ovlivnit mechanické vlastnosti textilie jako celku. Jako příklad v současnosti vyvíjených konceptů NiTi textilií v rámci projektů NiTiTEX [30, 31] lze uvést následující:

Tepelně aktivovatelná 3D textilie s tvarovou pamětí - Lze ji termomechanickým zpracováním vytvarovat do definovaného útvaru. Při ochlazení pod určitou teplotu se textilie stane plastickou, po zahřátí se vrátí do definovaného útvaru. **Superelastická 3D textilie** - Lze ji termomechanickým zpracováním vytvarovat do definovaného útvaru. Textilie je pak schopna odolávat velkým zatížením a vykazovat velkou vratnou deformovatelnost. **Tlumící a nárazuvzdorná textilie** - Při zatěžování vykazuje zároveň vysokou míru mechanického tlumení, velkou pevnost a vratnou deformovatelnost.

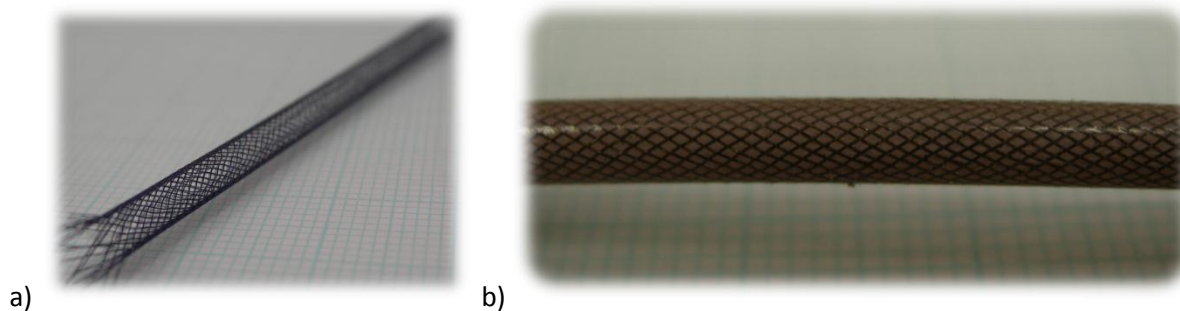
V obr. 25-28 jsou uvedeny příklady jednoduchých koncepčních nitinolových textilií s podrobným popisem.



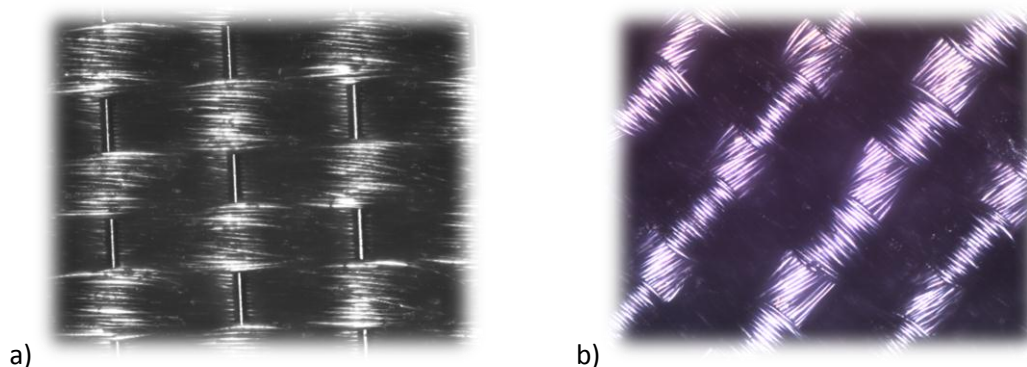
Obrázek 25 a) Příklad nekompozitní síťové NiTi textilie tvořené čistě NiTi vlákny tvarované žiháním ve vzduchové peci za standardních podmínek $450\text{ }^\circ\text{C} / 30\text{ min}$. Textilií lze jako celek po ochlazení pod teplotu M_f velice snadno pseudoplasticky deformovat, avšak následné ohřátí nad teplotu A_f se 3D tvar textilie plně obnoví – textilie tedy vykazuje jev tvarové paměti [31]. b) Kompozitní textilie NiTi vláken a bavlněných vláken. Z důvodu nízké teploty tání bavlny cca. $200\text{ }^\circ\text{C}$ není možné použití standardní technologie žihání $450\text{ }^\circ\text{C}/30\text{ min}$. Nižší teplota žihání sice vede k nastavení tvaru, jak lze vidět na obrázku, ale ne funkčních vlastností, neboť kompozitní textilie vykazuje velice omezenou cyklickou tvarovou stálost, tedy již po prvním deformačním cyklu nedojde k obnově tvaru. Možnou nadějí pro nastavení tvaru a funkčních vlastností kompozitních textilií za nízkých teplot je složitější technologie termomechanické úpravy již žíhaných vláken tzv. "Low Temperature shape setting" [32].



Obrázek 26 a) Kompozitní pletená textilie NiTi vláken a skelných textilních vláken. Díky použití skelných textilních vláken, která odolávají vysokým teplotám, je možné po výrobě kompozitní textilií žíhat na standardních teplotách 450 °C a nastavit konvenční technologií ve standardní vzduchové peci jednak základní tvar textilie (v tomto případě pečící forma), tak požadované funkční vlastnosti. b) Detail kompozitní pletené textilie.



Obrázek 27 a) Příklad tubulární NiTi textilie vyrobené oplétacím strojem. b) Kompozitní vzorek vzniklý zalitím tubulární textilie polymerní matricí. Takto vzniklý lineární textilně-polymerní komposit vykazuje rozšířenou superelastickou deformovatelnost > 10 % a ovlivněné funkční chování díky jiným podmínkám odvodu latentního tepla transformace [33].



Obrázek 28 Snímky kompozitních textilií pořízené elektronovým mikroskopem. a) Kompozitní textilie tvořená bavlněnými vlákny a NiTi vlákny o průměru 100 μm . b) Kompozitní textilie tvořená bavlněnými vlákny a NiTi vlákny o průměru 100 μm , které byly před procesem výroby opleteny bavlněným vláknem. Opletená NiTi vlákna mají pozitivní vliv na některé mechanické vlastnosti textilie jako celku, zejména její integritu při lokální mechanické zátěži.

4 Cíle dizertační práce

Slitiny NiTi je nutné po odlití nebo přípravě cestou práškové metalurgie tvářet a formovat do konečného tvaru, ve kterém má požadované, např. superelastické funkční mechanické vlastnosti využívané v technických aplikacích. Superelastické slitiny NiTi jsou dnes využívány především při výrobě lékařských pomůcek. Nejčastěji vyráběnou a používanou formou prvků ze slitiny NiTi jsou dráty. V minulých deseti letech výrobci uvedli na trh tenká vlákna o průměru 0,02 - 0,1 mm, která jsou vhodná k textilnímu využití. Textilní aplikace vláken NiTi byly předmětem výzkumu 6RPEU projektů AVALON [34] a LOOSE&TIGHT, a tedy předmětem mé výzkumné práce v letech 2007-2010.

Tenká vlákna NiTi mají poněkud odlišnou mikrostrukturu a termomechanické vlastnosti než běžné dráty NiTi. Termomechanické vlastnosti tenkých vláken NiTi před vlastním textilním zpracováním je nutné určit, popsat, vyhodnotit vhodné parametry použitelné v modelech termomechanického chování SMA. Běžně komerčně dostupná zkušební zařízení nejsou vhodná pro termomechanické zkoušky takto tenkých kovových vláken. Bylo tedy nutné nejprve navrhnout, sestavit a vyrobit zařízení vhodná k provádění termomechanických zkoušek (**Cíl práce 1**) a následně provést sérii termomechanických zkoušek v tahu a kombinovaném tahu a krutu s využitím nově vyvinutých zařízení a na základě jejich výsledků charakterizovat termomechanické chování tenkých superelastických vláken NiTi (**Cíl práce 2**).

Jak již bylo uvedeno, vlastnosti slitin NiTi jsou přednostně dány jejich chemickým složením, je však možné a potřebné je do značné míry ovlivnit procesem tváření, zejména posledním tažením (válcováním) za studena a následným žiháním v peci s ochrannou atmosférou. V textilních aplikacích tenkých vláken NiTi se ukazuje potřebné mít možnost nastavit funkční mechanické vlastnosti dlouhých úseků vláken podle potřeb zpracovatele. Jedná se zejména o nastavení pevnosti, elastického modulu, transformačního napětí a transformační deformace vlákna. Termomechanickou úpravu krátkých úseků vláken lze provést žiháním v laboratorní peci při teplotách větších než 400 °C a časech delších než 10 minut. Úprava dlouhých úseků vláken NiTi se v současnosti provádí téměř výlučně zahříváním v konvenční trubkové odporové peci, několik metrů dlouhé, s přesně nastavenou teplotou. Středem pece prochází vlákno v ochranné atmosféře. NiTi vlákno je vystaveno relativně malému tahovému napětí a pohybuje se rychlostí přibližně 1 m/min. Vlákna po takto provedené termomechanické úpravě vlastností jsou dodávána na cívkách a značena výrobcem jako „straight annealed“. Hlavní nevýhodou výše uvedeného postupu úpravy vlastností vláken NiTi v trubkové odporové peci je skutečnost, že průchod vlákna pecí je pomalý a neumožňuje efektivní zpracování dostatečného množství NiTi vlákna, které je potřebné pro výrobu technických textilních materiálů. Další nevýhodou je, že vlastnosti vlákna, u nichž neznáme přesně mikrostrukturu po tváření, nelze nastavit s dostatečnou přesností pomocí termomechanické úpravy v trubkové peci. Je nutné provést sérii časově velmi náročných žihacích experimentů zjišťujících vlastnosti vlákna pro danou teplotu, dobu žihání a tah ve vláknu při žihání. Trubková pec je navíc drahé a objemné zařízení, které je obvykle umístěno u výrobce NiTi vlákna, jen výjimečně v laboratořích či textilních provozech. Konečný zpracovatel tak již nemá možnost nastavit nebo změnit nastavení termomechanických vlastností NiTi vlákna, které nakoupil od výrobce.

Vlákna NiTi jsou také dodávána ve stavu přímo po tažení za studena, kdy nemají vlastnosti – tj. transformační deformaci a pevnost upraveny, a jsou označena jako „hard“, „cold worked“ nebo „as drawn“. Tato vlákna vykazují navenek vzájemně podobné elastické mechanické chování, nevýhodou však je, že mohou mít velmi odlišnou mikrostrukturu v závislosti na použitém postupu tváření. Při

použití stejných parametrů konečného žíhání na „as drawn“ vlákna s odlišnou mikrostrukturou jsou pak dosahovány velmi odlišné vlastnosti, zejména transformační deformace a pevnost. Protože jednou z možných cest k významnému zrychlení procesu žíhání vláken se ukázalo využití ohřevu vlákna průchodem elektrického proudu, rozhodli jsme se pokusit se vyvinout nekonvenční metodu úpravy mikrostruktury a vlastností tenkých vláken NiTi pomocí řízených pulzů elektrického výkonu (**Cíl práce 3**).

Protože cílem práce v projektu AVALON bylo vyvinout metodu úpravy vlastností vláken NiTi, kterou by mohli využívat textilní zpracovatelé, stalo se cílem mé práce vyvinout novou technologií efektivní tepelné úpravy dlouhých úseků tenkých vláken NiTi pro textilní zpracování (**Cíl práce 4**) a navrhnout a vyrobit prototyp zařízení (**Cíl práce 5**), na kterém by bylo možné tuto úpravu provádět v textilních provozech. **Dizertační práce má tyto základní cíle:**

1. Vyvinout deformační stroje a metodiku termomechanických zkoušek tenkých vláken NiTi v tahu a kombinovaném tahu a krutu
2. Na základě výsledků série termomechanických zkoušek v tahu a kombinovaném tahu a krutu provedené pomocí nově vyvinutých zařízení charakterizovat termomechanické chování tenkých superelastických vláken NiTi
3. Vyvinout metodu úpravy mikrostruktury a vlastností tenkých vláken NiTi pomocí řízených pulzů elektrického výkonu
4. Vyvinout novou metodu efektivní tepelné úpravy dlouhých úseků tenkých vláken NiTi pro textilní zpracování
5. Vyvinout prototyp zařízení pro úpravu dlouhých úseků tenkých vláken NiTi pro textilní zpracování

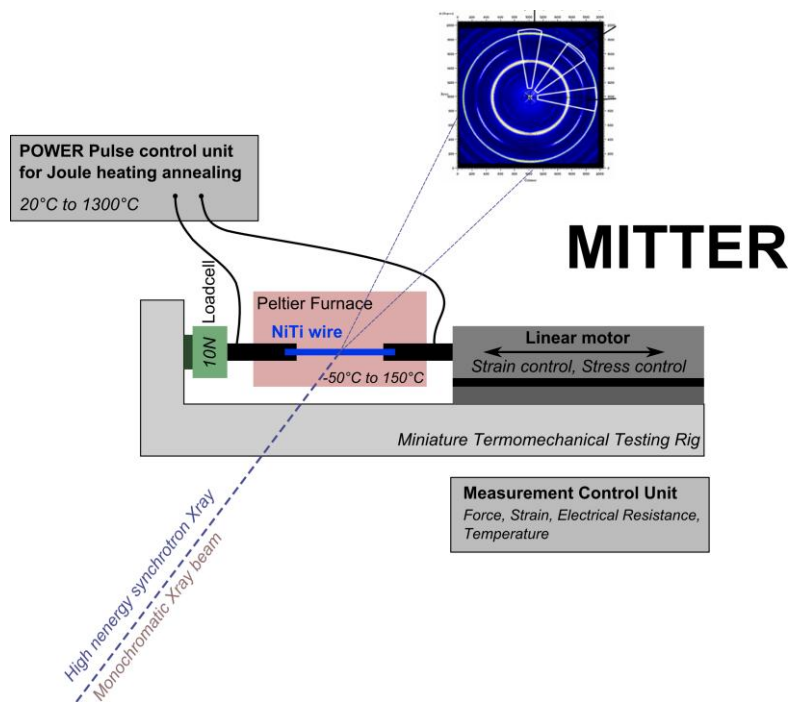
5 Studium termomechanických vlastností tenkých vláken NiTi

Termomechanické vlastnosti tenkých kovových vláken NiTi se liší od vlastností běžných NiTi drátů hned v několika ohledech. V důsledku jejich malého průřezu i) stačí pro jejich superelastickou deformaci v tahu (krutu) velmi malé síly (silové momenty), ii) poměr velikosti jejich povrchu vůči objemu je velký iii) jejich mikrostruktura a textura je odlišná protože je lze homogenně protvářet na vysoký stupeň deformace a iv) mají velký elektrický odpor. Malé síly vyžadují používat speciální deformační stroje s napěťovou celou pro malé síly a speciálními úchyty vzorků. Díky velkému poměru povrch/objem dochází snáze k výměně tepla s okolím, což má zpětně vliv na termomechanické chování vzorků slitin s tvarovou pamětí, neboť při jejich deformaci dochází k vyzařování a pohlcování latentního tepla fázové transformace [15, 16, 35], [kap. 5.3.4](#). Proto je nutné provádět termomechanické zkoušky tenkých vláken SMA v tepelné komoře s řízenou teplotou a omezeným prouděním vzduchu. Odvod tepla přes povrch vzorku ovlivněný prouděním vzduchu má u tenkých vláken natolik velký vliv na měřené mechanické odezvy, že není jedno, zda je komora s vláknem ve vertikální či horizontální poloze. Pevnost tenkých vláken dosahuje až 2 GPa, což umožňuje studovat superelastické vlastnosti v širokém rozsahu mechanického napětí. Tenká vlákna dlouhá několik cm mají elektrický odpor v jednotkách ohmů, jehož změny je možné snadno měřit, případně drát snadno ohřívat průchodem elektrického proudu. Tenká vlákna v textilních materiálech jsou namáhána v kombinaci tahu, krutu a ohybu. Vzhledem k tomu, že komerční zařízení pro tyto účely na trhu neexistovaly, rozhodl jsem se navrhnout a postavit deformační stroje optimalizované k provádění termomechanických zkoušek tenkých vláken NiTi v tahu **/MITTER/** a kombinovaném tahu a krutu **/ATTUT/**.

5.1 Deformační stroj MITTER pro termomechanické zkoušky v tahu

Deformační stroj MITTER, jehož schéma můžeme vidět na [obr. 29](#), byl primárně navržen a vyvinut pro účely termomechanického testování tenkých vláken NiTi v tahu. Stroj se skládá z následujících částí:

- *Lineární motor („linear motor“)* umožňuje definované jednoosé zatížení vlákna. Kontrolní systém lineárního motoru umožňuje definovaně řídit jak deformaci, tak sílu vlákna („strain control“, „stress control“).
- *Elektricky izolované čelisti* umožňující provádět měření elektrického odporu v průběhu termomechanické zkoušky.
- *Snímač síly („load cell“)* umožňuje snímání jak statického, tak dynamického průběhu axiálního napětí vlákna.
- *Snímač deformace*
- *Jednotka zdroje pulzu elektrického výkonu („power pulse control unit“)* umožňuje rychlý řízený Jouleův ohřev vlákna (rychlost ohřevu $> 50\,000\text{ °C / s}$) na teploty blízké jeho teplotě tavení.
- *Peltierova teplotní komora („Peltier furnace“)* umožňuje relativně rychlý (0.3 °C / s) definovaný ohřev vlákna pomocí konvekce (komora-plyn-vlákno) v rozsahu teplot od -50 °C do 150 °C .
- *Kontrolní měřicí jednotka („measurement control unit“)* umožňuje snímání signálů a řízení ostatních částí systému za pomoci uživatelského řídicího programu napsaného v grafickém programovém prostředí LabVIEW. Řídicí elektronika je postavena na nejmodernějším hardwarovém modulárním měřicím systému firmy National Instruments, PXI FPGA, Compact Rio FPGA.

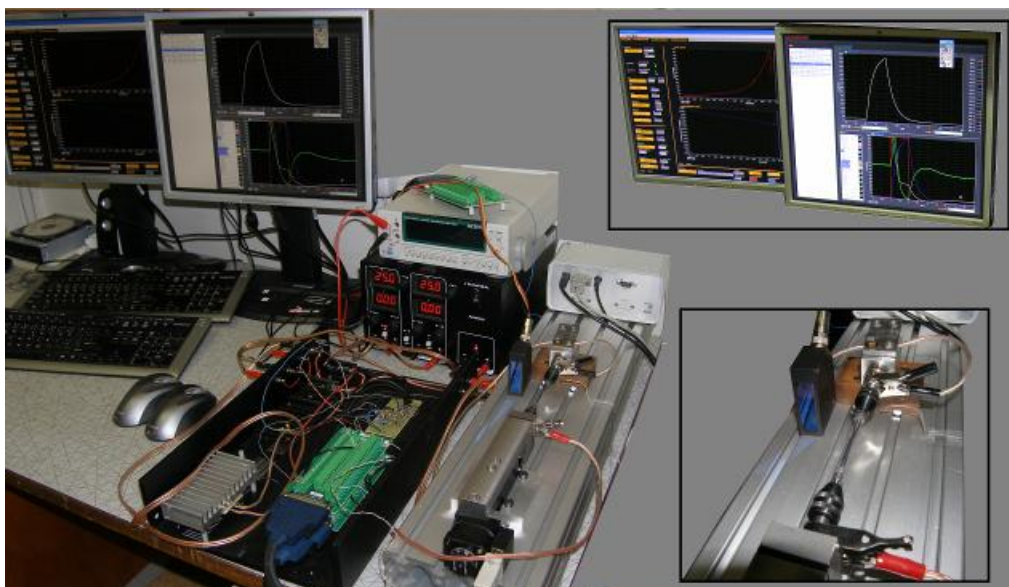


Obrázek 29 Schéma deformačního stroje MITTER "MIniature Termomechanical TEsting Rig". [32]

Deformační stroj MITTER byl navržen a zkonstruován s ohledem na potřeby efektivní charakterizace a úpravy mikrostruktury a vlastností tenkých vláken NiTi elektrickým proudem, které jsou:

- Časově efektivní, přesná a opakovatelná úprava mikrostruktury vlákna.
Úprava mikrostruktury NiTi vlákna je tepelně aktivovaný proces, při kterém v případě „hard“ stavu drátu dochází ke spuštění odpevňovacích procesů (kap. 8) silně tvářené mikrostruktury. Problémy spojené s těžko definovatelným ohřevem tenkých vláken v robustních vzduchových (solných) žíhacích pecích, byly odstraněny použitím alternativní metody ohřevu vlákna za pomoci průchodu elektrického proudu (Jouleův ohřev). Zařízení umožňuje sledovat elektrický odpor a teplotu vlákna v průběhu jeho tepelné úpravy.
- Měření síly a prodloužení NiTi vláken během úpravy.
MITTER umožňuje měřit změny síly a délky vlákna během velmi rychlé úpravy vlastností (v řádu ms) a dosahovaných teplotách vlákna přes 1000 °C.
- Efektivní systematická charakterizace termomechanických vlastností NiTi vláken.
MITTER umožňuje provádět libovolné naprogramované série termomechanických tahových zkoušek na vzorku vlákna v teplotní oblasti od -50 °C do 150 °C s využitím stupňů volnosti vlákna: mikrostruktura (částečně ireverzibilní), teplota, deformace, axiální napětí, dále zaznamenávat vývoj elektrického odporu vlákna během zkoušky, provádět rychlou aktuaci (Jouleovský ohřev vlákna na teploty cca. 100 °C až 150 °C). MITTER navíc umožňuje provedení termomechanické charakterizace upraveného vlákna bez nutnosti přenosu vzorku v průběhu jeho jednotlivých fází tepelného zpracování, což výrazně snižuje časovou náročnost charakterizace a zamezuje ztrátě informace spojené s přenosem vzorku (žíhací pec – testovací deformační stroj).
- Zachování možnosti in-situ sledování vývoje mikrostruktury vlákna za pomoci difrakce vysokoenergetického monochromatického paprsku synchrotronového záření.

Hardwarová a softwarová koncepce zařízení MITTER byla navržena s ohledem na zachování možnosti provedení in-situ difrakčních experimentů během úpravy vlastností v prostorách laboratoří se zdrojem vysokoenergetického synchrotronového rtg. záření. (Realizace in-situ experimentu proběhla v roce 2007 na difraktometru ID11 v ESRF v Grenoblu [36]).



Obrázek 30 Fotografie deformačního stroje MITTER v. 3 určeného primárně pro tepelnou úpravu (za pomoci Jouleova ohřevu) a testování tenkých nitinolových drátů v tahu.

Prototyp testovacího zařízení MITTER v. 2, jehož fotku můžeme vidět na obr. 30, je speciálně určen pro úpravu a následnou charakterizaci termomechanických vlastností tenkých vláken NiTi.

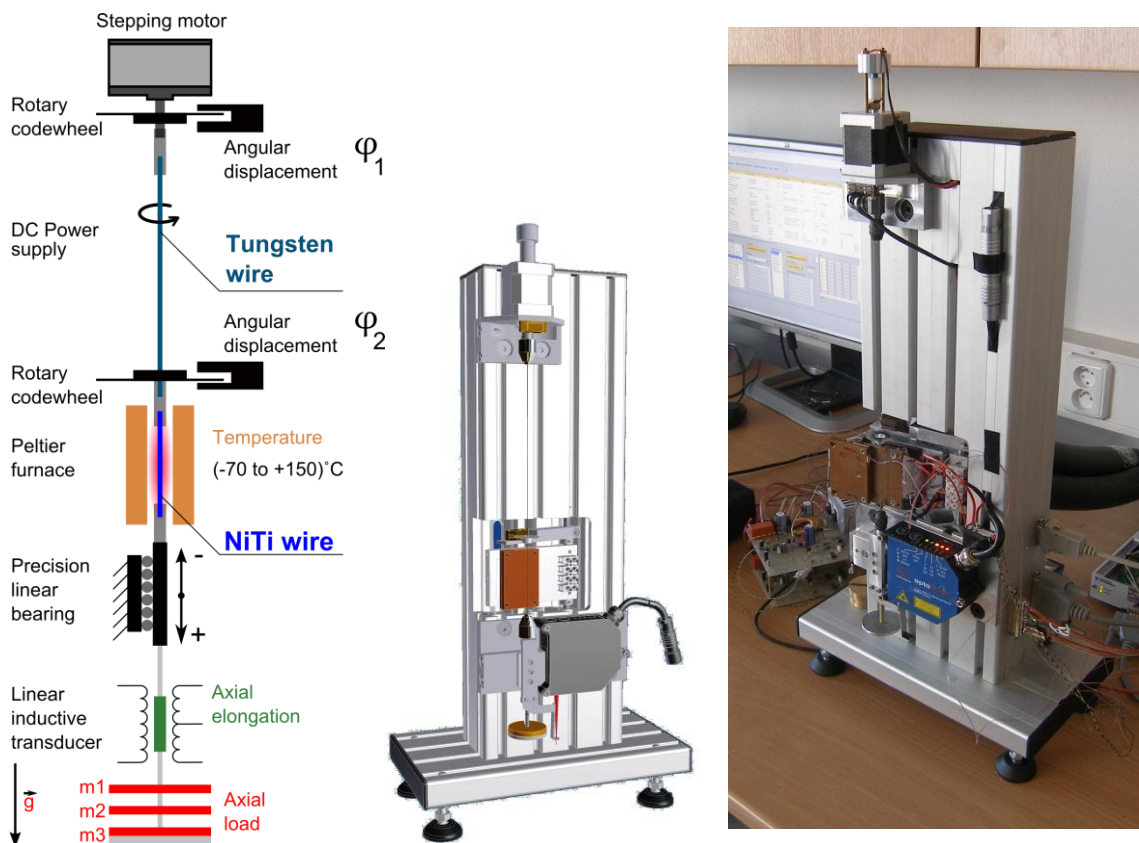
Řídicí software vytvořený pomocí prostředí LabVIEW umožňuje:

- Ultrarychlý tepelný ohřev kovových vláken dle uživatelem definovaného teplotního profilu jak na aktuální teploty (100 °C až 150 °C) tak na teploty blízké teplotám tání (1300 °C), rychlostí ohřevu > 50 000 °C / s, za pomoci průchodu elektrického proudu, tedy Jouleova ohřevu. Tímto lze vlákno definovaně tepelně upravit, změnit jeho mikrostrukturu a vlastnosti.
- Provedení kompletní charakterizace vláken v tahu v prostoru **teplota - axiální mechanické napětí - deformace**. Mezi základní testy patří:
 - Zatížení vlákna dle definovaného časového průběhu deformace anebo axiální síly (axiální napětí) za konstantní teploty.
 - Teplotní cyklování při konstantní deformaci („recovery stresses“) anebo axiální síle (axiálním napětí).
- Měření elektrického odporu vlákna jak při procesu jeho úpravy, tak v průběhu termomechanických testů.

5.2 Deformační stroj ATTUT pro termomechanické zkoušky v kombinovaném tahu a krutu

Deformační stroj ATTUT byl primárně navržen a zkonstruován pro účely získávání vstupních dat o kombinovaném namáhání tenkých vláken NiTi v tahu a krutu, které jsou využívány pro tvorbu modelů termomechanického chování slitin SMA. Vlákná po předchozím mnohonásobném tváření tažením

přes diamantové očko vykazují krystalografickou texturu a díky ní vysokou pevnost v tahu a atypické chování v krutu, jež se pak projevují při kombinovaném namáhání existujícím v textilních materiálech s vlákny NiTi.



Obrázek 31 Schéma funkčních částí, model a fotografie deformačního stroje ATTUT.

Deformační stroj ATTUT se skládá z následujících částí:

- *Krokový motor („Stepping motor“)* umožňuje definované zatížení vlákna požadovaným krouticím momentem. Kontrolní systém krokového motoru umožňuje definovaně řídit, jak zatížení vlákna krouticím momentem, tak požadovanou smykovou deformaci vlákna.
- *Elektricky izolované čelisti* umožňující provádět měření elektrického odporu v průběhu termomechanické zkoušky.
- *Statické axiální zatížení vlákna („axial load“)* umožňuje konstantní („dead-load“) axiální zatížení vlákna v průběhu testu. Závaží lze primárně měnit s krokem 25 g.
- *Snímač axiální deformace* umožňuje měření prodloužení vlákna v průběhu termomechanického testu.
- *Peltierova teplotní komora („Peltier furnace“)* umožňuje relativně rychlý (0.3 °C / s) definovaný ohřev vlákna pomocí konvekce (komora-plyn-vlákno) v rozsahu teplot od -70 °C do 150 °C.
- *Kontrolní měřicí jednotka („measurement control unit“)* umožňuje snímání signálů a řízení ostatních částí systému za pomoci uživatelského řídicího programu napsaného v grafickém programovém prostředí LabVIEW. Řídicí elektronika je postavena na hardwarovém modulárním měřicím systému firmy National Instruments.

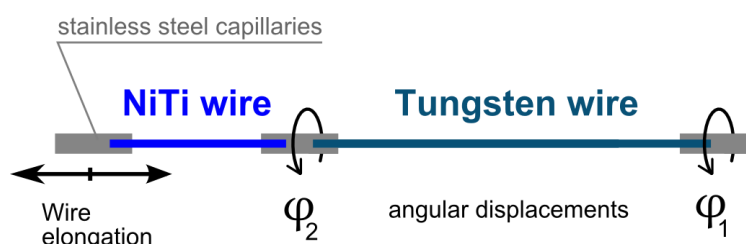
- *Měřicí systém natočení vlákna* umožňuje za pomoci ultralehkých kódových koleček a inkrementálních snímačů měření natočení měřeného vlákna a wolframového vlákna (etalonu) v průběhu termomechanického testu.
- *Precizní lineární ložisko* realizuje posuvnou vazbu, která zabraňuje natočení vlákna na jednom jeho konci při zachování stupně volnosti pro axiální prodloužení vlákna v průběhu termomechanického testu.
- *Měřený vzorek* se skládá ze sériového zapojení měřeného vlákna a vlákna wolframu, které je využíváno jako torzní cela. Spojení vláken je realizováno za pomoci nerezových kapilár, jak je možné vidět na schematickém [obr. 32](#).

Deformační stroj ATTUT je navržen tak, aby splňoval stejné koncepční podmínky jako v případě deformačního stroje MITTER [kap. 5.1](#). Axiální napětí je však v tomto případě konstantní, definované zavěšením závaží v gravitačním poli viz [obr. 31](#).

Pro měření torzního momentu vlákna, z důvodu jeho malé hodnoty, bylo použito komparativní metody, kde měřené NiTi vlákno je sériově spojené s úsekem wolframového vlákna. Systém měří pomocí kódových koleček natočení, jak NiTinolového vlákna, tak natočení wolframového vlákna. Ze známých rozměrů a materiálových konstant wolframového vlákna (G_{TW} smykový modul, d_{TW} průměr drátů, l_{TW} délka drátu) pak můžeme dle rovnice:

$$M_k = - \frac{\pi \cdot G_{TW} \cdot d_{TW}^4 \cdot (\varphi_1 - \varphi_2)}{32 \cdot l_{TW}}$$

vypočítat torzní moment M_k , kterým je zatěžováno jak wolframové, tak NiTi vlákno.



Obrázek 32 Měřený vzorek pro deformační stroj ATTUT se skládá ze sériového zapojení měřeného vlákna a vlákna wolframu, které je využíváno jako torzní cela na základě měření úhlů natočení φ_1 a φ_2 . Spojení a ukotvení vláken je realizováno za pomoci nerezových kapilár. Kovová vlákna jsou pevně spojená s kapilárou za pomoci krimpovacích kleští.

Podobně jako stroj MITTER umožňuje ATTUT provádět v plně automatickém režimu naprogramované série termomechanických zkoušek na jednom vzorku vlákna v teplotním rozsahu od -70 °C do 150 °C při nichž se zaznamenává vývoj elektrického odporu vlákna.

Deformační stroj ATTUT v principu tedy umožňuje provádět dva typy zkoušek:

- Kompletní charakterizace vláken při kombinovaném namáhání v tahu a krutu v prostoru **teplota – axiální napětí (“dead-load”) – smykové napětí – axiální deformace – smyková deformace**. Mezi základní testy patří:
 - Zatížení vlákna dle definovaného časového průběhu smykové deformace anebo smykového napětí za konstantní teploty při různých hodnotách axiálního zatížení.
 - Teplotní cyklování při konstantní smykové deformaci („recovery stresses“) anebo smykovém napětí při různých hodnotách axiálního mechanického napětí.

5.3 Základní charakteristické parametry tenkých vláken NiTi v tahu a krutu

Tenká vlákna slitin NiTi integrovaná v textilních materiálech jsou namáhána kombinací ohybu, krutu a tahu. Vzhledem k složitému termomechanickému chování drátů NiTi (mechanická nelineární vratná odezva se prudce mění s teplotou a teplotní změnou lze vyvolat změny tvaru a napětí), je proto nutné pro vývoj textilních materiálů s vlákny NiTi používat termomechanické modely. Materiálové parametry (tab. 3) pro tyto modely jsou získávány ze série termomechanických zkoušek [35, 37] v tahu a kombinovaném tahu a krutu. Vhodnost konkrétního vlákna pro konkrétní využití lze posoudit pouze porovnáním materiálových parametrů, či výsledků simulací chování napětí-teplota-deformace pro dráty s danými parametry.

Tabulka 3 Materiálové parametry tenkých vláken NiTi (Memory Metalle = MM (d = 25, 50 μm) and SAES Getters - SG (d = 100 μm) měřených za pokojové teploty [35]. R_s , M_s , A_s /Rf, M_f , A_f teploty začátků/konců MT do R-fáze, Martensitu, Austenitu (kap. 5.3.1); E^A , E^M Youngův modul austenitu, martensitu; σ^{tr} transformační napětí; ϵ^{tr} transformační prodloužení, σ^{UTS} mez pevnosti v tahu; σ^Y mez kluzu; deformace při porušení; Δh^σ napět'ová hystereze; ϵ_{ac} nevratná deformace po 100 deformačních cyklech; $\Delta\sigma_{ac}^{tr}$, Δh_{ac}^{tr} změna transformačního napětí a napět'ové hystereze po 100 deformačních cyklech; M'_s , A'_f extrapolované hodnoty transformačních teplot z diagramu napětí-teplota; s_{A-R} , s_{A-M} sklon teplotní závislosti transformačního napětí; σ^{re} reorientační napětí martensitu.

wire	R_s °C	R_f °C	M_s °C	M_f °C	A_s °C	A_f °C	E^A GPa	E^M GPa	σ^{tr} MPa	ϵ_{A-M}^{tr} %	ϵ_{A-R}^{tr} %	σ^{UTS} MPa
MM	12	10	-	-	-	-	72	33	600	6,3	0,6	1780
SG	30	24	-	-	-	-	49,4	21,6	490	4,7	0,4	1600

wire	σ^Y MPa	ϵ^f %	Δh^σ MPa	ϵ_{ac} %	$\Delta\sigma_{ac}^{tr}$ MPa	Δh_{ac}^σ MPa	M'_s °C	A'_f °C	s_{A-R} MPa/°C	s_{A-M} MPa/°C	σ^{re} MPa
MM	1520	16	320	0,04	13	31	-110	-30	17	4,7	180
SG	1387	13,3	410	1,36	49	51	-52	0	18,1	6,6	-

Mezi základní parametry charakterizující SMA vlákna patří:

- Transformační teploty
- Transformační prodloužení
- Šířka hystereze
- Youngův modul austenitu a martensitu
- Koeficient teplotní závislosti transformačního napětí

5.3.1 Transformační teploty

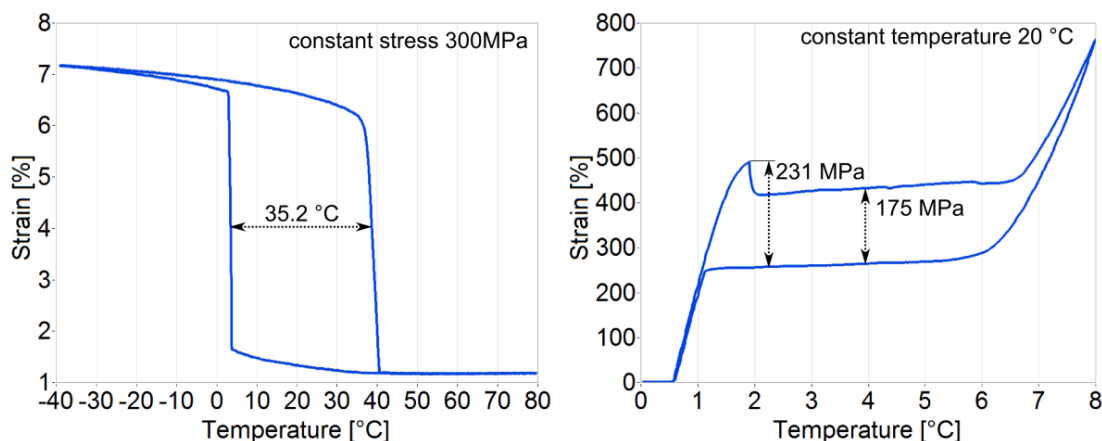
Transformační teploty **/TT/** neboli teploty fázových přechodů $P \rightarrow M$ a $M \rightarrow P$, jsou základními parametry charakterizující SMA materiál. V případě slitiny NiTi dochází k martensitickým transformacím mezi třemi základními fázemi: austenit, martensit a R-fáze. Teploty fázových přechodů jsou vždy identifikovány teplotami počátku transformace A_s (austenite start), M_s (martensite start), R_{s_f} (forward R-phase start), R_{s_r} (reverse R-phase start) a teplotami konců transformace A_f (austenite finish), M_f (martensite finish), R_{f_f} (forward R-phase finish), R_{f_r} (reverse R-phase finish) viz obr. 21.

U tahově namáhaných vláken NiTi je nutné při určování TT brát v úvahu lokalizovaný charakter transformační deformace ve formě tzv. „shearbandu“, který vzniká jak u napět'ové, tak u teplotně

indukované fázové transformace. Čistě teplotně indukovaná fázová transformace $P \rightarrow M$ není spojena se změnou tvaru vlákna, naproti tomu napětově indukovaná fázová transformace je spojená s deformací většinou 1- 6 % v závislosti na velikosti přiloženého napětí a typu transformace. Později v kapitole zabývající se rozбором vlastností NiTi vláken bude ukázáno, že transformační charakter fázové transformace má významný vliv na určené transformační teploty některých vláken např. teplota začátku fázového přechodu $P \rightarrow M$ M_s měřena bez a s vnějším zatížením se může lišit až o 200 °C. Jako základní přímá metoda pro určování transformačních teplot SMA bez vnější napjatosti je používána diferenciální skenovací kalorimetrie DSC („Differential scanning Calorimetry“). Tato metoda dokáže na základě detekce latentního tepla určit teploty fázového přechodu a velikost latentního tepla fázového přechodu [obr. 21](#). Přímé měření teplot fázového přechodu při vnější napjatosti, zvláště u tenkých vláken, není triviální a většinou se využívá nepřímých metod. V této práci byly pro charakterizaci TT NiTi vláken použity základní tahové testy s in-situ měřením elektrického odporu – deformace při různých teplotách a teplotním cyklování při různém axiálním zatížení, kde základní parametr určující začátek a konec transformace je transformační deformace a změna elektrického odporu. Změna elektrického odporu dokáže zviditelnit TT některých fází, jako je například R-fáze u NiTi. Jako další přímou metodu určování TT lze použít vysokoenergetickou synchrotronovou rtg. difrakci, která přímo analyzuje krystalografické uspořádání mikrostruktury a tedy přítomnost jednotlivých fází ve vlákně v závislosti na teplotě a napětí.

5.3.2 Šířka hystereze, transformační prodloužení

Šířka hysterezního chování je jeden ze základních parametrů určující použití SMA materiálu v literatuře typicky určovaný z DSC měření. Hysterezi však můžeme určovat jak při teplotně indukované transformaci, tak pro napětově indukovanou transformaci (z hlediska termodynamiky, jak bude ukázáno později, je však toto vyjádření plně ekvivalentní). Příklad identifikace šířky hystereze je uveden v [obr. 33](#).



Obrázek 33 Identifikace hystereze funkčního chování NiTi vlákna firmy FWM NiTi#1 žíhaného elektrickým pulsem pro napětově a teplotně indukovanou MT. Z důvodů které budou popsány v [kap. 5.3.5](#) je nutné pro srovnání hystereze vzít pro napětově indukovanou hysterezi hodnotu 231 MPa.

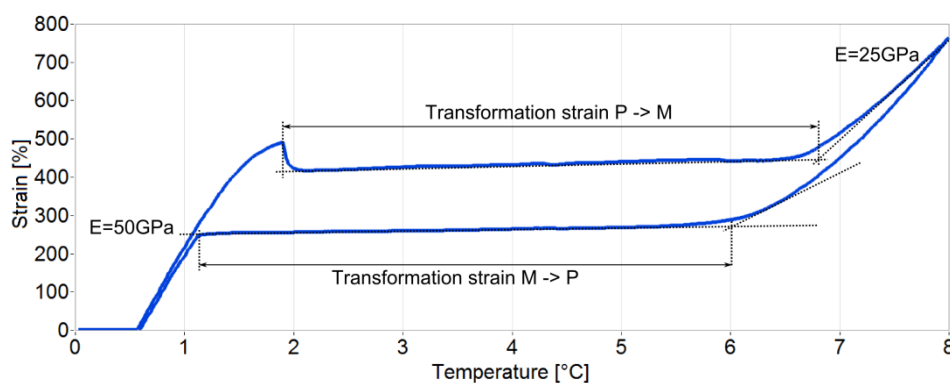
Pokud bychom předpokládali, že třecí síla spojená s pohybem fázového rozhraní je nezávislá na teplotě a axiální síle a že vnější axiální síla neovlivňuje lokální podmínky nukleace fázového rozhraní (což, jak později bude ukázáno, neplatí, zvláště pak pro nízké hodnoty axiálního napětí), pak bychom tyto dvě základní jednoduchá měření s využitím termodynamiky (Clausius-Clapeyronova rovnice)

mohli použít pro plnou identifikaci termomechanického funkčního chování vlákna. U superelastické smyčky však pozorujeme hysterezi spojenou s inicializačním peakem 231 MPa a hysterezi spojenou s šířením fázového rozhraní, která dosahuje nižší hodnoty 175 MPa. Tento pokles bude diskutovaný podrobněji dále, je však přímým důsledkem minimalizace energie potřebné k šíření fázového rozhraní.

Jak bude ukázáno v [kap. 5.3.4](#), měřená šířka hystereze může být do značné míry ovlivněna měřením a proto, zejména pro případy, kdy výsledky testu jsou použity jako vstupní parametry pro modely, je nutné měření provádět s ohledem na možné faktory ovlivňující výsledek.

5.3.3 Youngův modul Austenitu a Martensitu

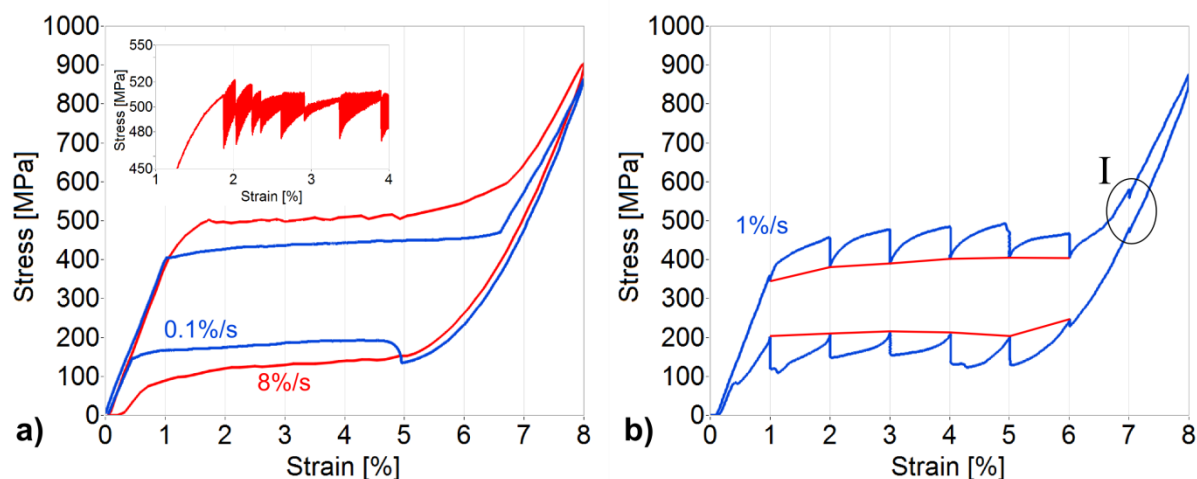
Určování čistých Youngových modulů jednotlivých fází (austenit, martensit) NiTi vláken není triviální z důvodu experimentální obtížnosti deformace čistě jedné fáze. Modul austenitu lze dobře určit z tahové křivky, zvláště u vlákna, které je zatěžováno prvním cyklem po finálním termomechanickém žihání standardním postupem (bez přítomnosti vnitřních residuálních napětí) jen v případě, kdy k deformaci dochází za teplot nad teplotou A_f , což je teplota, kde se nerealizuje transformace do R-fáze, která mnohdy skrytě modul austenitu snižuje [37]. Určení modulu martensitu z tahových měření, zvláště na polykrystalických vláknech, není téměř možné a to zejména z těchto důvodů: i) pokračující reorientace martensitu po skončení transformace v teoretické oblasti elastické deformace martensitu, ii) následná transformace či plastická deformace některých zrn polykrystalického agregátu, která jsou natočená v „nevhodném“ směru v teoretické oblasti elastické deformace martensitu [38, 39]. Tyto mechanismy dodatečné deformace k elastické deformaci martensitu vedou pouze k měření efektivní hodnoty modulu martensitu. Vhodnými metodami určení Youngova modulu martensitu jsou **/DMA/** nebo ultrazvukové metody. Elastické konstanty austenitu a martensitu lze rigorózně určit pomocí ultrazvukových metod na monokrystalech, například metoda **/MRUS/** (modifikovaná rezonanční ultrazvuková spektroskopie) [40, 41] umožňuje vyhodnotit teplotní závislosti elastických konstant pomocí měření rezonančních spekter kmitání kostiček materiálů a použití inverzních výpočtových modelů. Příklad identifikace efektivních Youngových modulů austenitu a martensitu z deformační křivky polykrystalického NiTi vlákna můžeme vidět na [obr. 34](#).



Obrázek 34 Identifikace Youngova modulu austenitu 50 GPa a efektivního Youngova modulu martensitu 25 GPa z tahové křivky polykrystalického NiTi vlákna. Nesnadná lokalizace ukončení martensitické transformace umožňuje určení pouze efektivního modulu martensitu. Rovněž deformace spojená s fázovou transformací je obtížně jednoznačně identifikovatelná.

5.3.4 Vliv latentního tepla na funkční chování SMA prvků

Martensitická transformace SMA materiálů je z hlediska termodynamiky zařazená do skupiny fázových přeměn prvního druhu, které jsou vždy spojené s uvolňováním latentního tepla. U NiTi slitin se velikost latentního tepla uvolněného při fázové přeměně pohybuje okolo hodnoty 300 J / mole [12], což není zanedbatelná hodnota. Při adiabatické fázové přeměně je toto latentní teplo postačující k ohřátí samotného vzorku o několik desítek °C. Jelikož teplota je základním intenzivním parametrem materiálu a u SMA přímým a zásadním způsobem ovlivňuje jejich chování, nelze při jejich charakterizaci pomocí termomechanických testů zanedbat vliv fluktuace teploty vzorku z důvodu uvolňování nebo pohlcování latentního tepla.



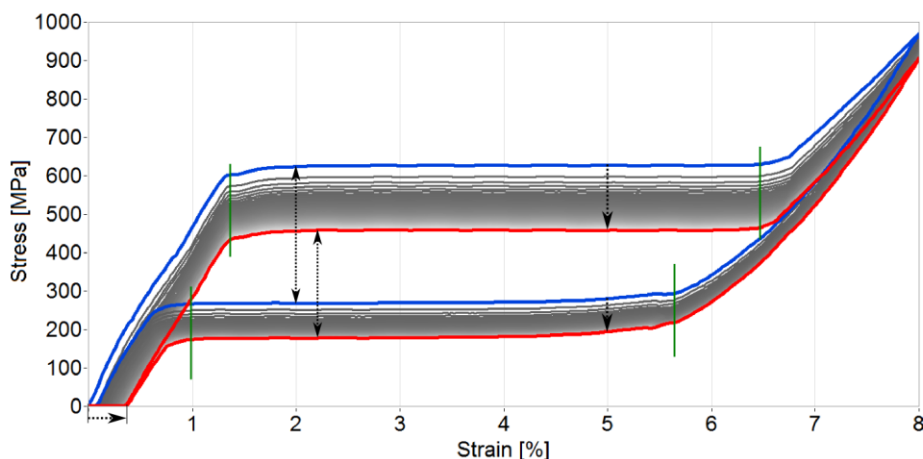
Obrázek 35 a) Záznam superelastické smyčky NiTi vlákna FWM#1-SA s průměrem 0,1 mm při různých rychlostech deformace. Ze záznamu je patrné, že rychlost deformace má vliv na tvar mechanické odezvy. Ovlivnění odezvy je způsobené ohřevem vlákna latentním teplem transformace, tedy vlákno ohřívá samo sebe.

Na obr. 35a je záznam měření superelastické smyčky NiTi vlákna za různých rychlostí deformace. Je patrné, že s vyšší rychlostí deformace dochází k navýšení vnější hodnoty napětí horního plata při fázové exotermické fázové přeměně $P \rightarrow M$ a k snížení vnější hodnoty napětí dolního plata při fázové endotermické přeměně $M \rightarrow P$. Tato fluktuace vnějšího napětí transformace je způsobena lokální změnou teploty vzorku v místě shearbandu díky uvolňování/pohlcování latentního tepla (lokalizace teplotní změny se díky vedení tepla ve vláknu rozostřuje), která dle popisu termodynamiky (Clausius-Clapeyronova rovnice) ovlivňuje podmínky existence equilibria. Na detailu obr. 35a je zobrazen záznam deformace 8 %/s snímáný s vyšší vzorkovací frekvencí, z něž jsou patrné náhlé poklesy napětí v oblasti plata. Vzniklé oscilace jsou vlastní měřicímu systému (necharakterizují NiTi vlákno) a vznikají po okamžitém impulsním poklesu napětí ve vlákne, která korespondují s inicializací nového fázového rozhraní. Pro vlákno je tedy za určitých podmínek výhodnější si vytvořit nové fázové rozhraní. Tyto výhodné podmínky nastanou právě tehdy, pokud uvolněné latentní teplo ohřeje oblast aktuálně se šířícího fázového rozhraní na hodnotu, která zvýší napětí pro jeho šíření (dle Clausius-Clapeyronové rovnice) na hodnotu, která se rovná inicializačnímu napětí fázového rozhraní v čistém austenitu, viz obr. 34. Při takových podmínkách je z energetického důvodu pro vlákno lepší, aby původní šířící se rozhraní se zastavilo a vzniklo nové rozhraní v oblasti čistého austenitu, kde teplota vlákna nebyla dosud latentním teplem ovlivněná. Tento proces se může několikrát opakovat do doby, než vymizí latentním teplem neovlivněný austenit. Po vyčerpání chladného austenitu dochází k šíření fázového rozhraní za vyšších napětí než je napětí inicializační, jak je možné pozorovat v závěrečné fázi

deformace při rychlosti 8 % / s na [obr. 35a](#). Stejné podmínky nastávají při odtěžování, s tím rozdílem, že latentní teplo fázového přechodu je materiálem pohlcováno. Při cyklickém zatěžování situaci navíc komplikuje akumulované teplo ve vlákne NiTi, vznikající přeměnou třecí práce, jenž je spojená s pohybem fázového rozhraní. Podrobný rozbor této problematiky lze nalézt například v pracích [15, 16]. Výsledky měření jsou navíc ovlivňovány environmentálními podmínkami v okolí vlákna při měření - konvekcí. Značná citlivost měřených dat na uvolňované latentní teplo fázového přechodu vyžaduje pro získání kvazistatické mechanické odezvy vlákna buď dodržení malých rychlostí deformace, jež neovlivní výslednou odezvu (závisí na konvekci: vlákno ve vzduchu, v kapalině), anebo přístup měření jednotlivých bodů mechanické odezvy v krocích, kde v každém požadovaném bodě měření je dostatečná čekací prodleva na homogenizaci teploty vlákna na měřicí teplotu, jak je možné vidět na [obr. 35b](#). Výsledná kvazistatická odezva je pak spojnicí bodů se stabilizovanými vlastnostmi. V [obr. 35b](#) je rovněž kroužkem označena oblast I. V této oblasti je rovněž patrné snížení napětí po zastavení deformace (7 %) podobné tomu v oblasti plata, což pravděpodobně poukazuje na přítomnost minoritní transformace (vzniku latentního tepla) i v této oblasti, viz [kap. 5.3.3](#).

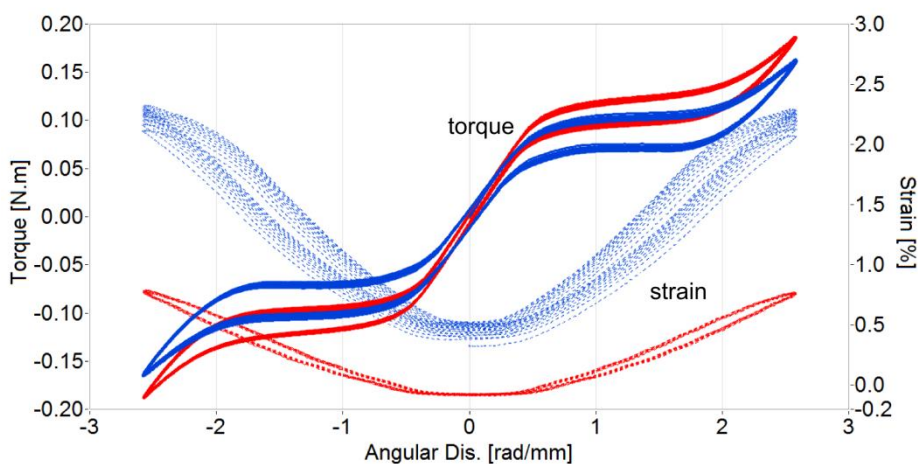
5.3.5 Deformace za konstantní teploty

Funkční vlastnosti slitin SMA, jako je například superelastická, jsou spojené s výraznou změnou mikrostruktury těchto slitin. Prvky SMA jsou v technických aplikacích zatěžovány v termomechanických cyklech, v nichž dochází k vratné cyklické změně mikrostruktury, transformace $P \rightarrow M$ a $M \rightarrow P$. Jelikož většina technických aplikací je založená na SMA slitině v polykrystalickém stavu, jedná se o značně nehomogenně uspořádanou funkční komponentu. Agregát polykrystalické matrice, vzniklý ve většině případů zotavením a částečnou rekrytalizací za studena tvářeného materiálu, se při vnějším zatížení nejprve deformuje elasticky a po překročení charakteristického napětí se začíná deformovat pohybem vnitřních rozhraní odvozených od martensitické transformace. Jednotlivá zrna z důvodu různé krystalografické orientace vzhledem k ose zatížení se však deformují nehomogenně a pomocí různých deformačních mechanismů (část zrn se deformuje pouze elasticky, část transformuje, částečně probíhají deformační procesy v martensitu a může docházet současně i ke skluzu dislokací [42, 43]). To způsobí, že systém si začne během termomechanického cyklování vytvářet vnitřní mikro-napěťová pole, která ovlivňují jednak tvarovou stálost komponenty SMA jako celku, ale také zpětně vlastní funkční vlastnosti, neboť termodynamický stav určující fázové složení je pro materiál s daným chemickým složením dán především teplotou a jeho mechanickým zatížením. Z toho vyplývá, že vlastním měřením funkčních vlastností SMA slitin tyto vlastnosti zpětně ovlivňujeme. Proto je velmi obtížné vytvořit univerzální testovací metody a charakterizovat prvky ze slitin SMA parametry, které dobře popisují chování prvku při větším počtu cyklů. V současné době lze nicméně připravit velice stabilní prvky ze slitin SMA (především díky nanokrystalické mikrostruktuře), u kterých dochází ke stabilizaci funkčních vlastností pro definovaný typ zatížení (tah, tlak, krut) v průběhu prvního sta zatěžovacích cyklů. Z praktického hlediska jsme se proto rozhodli odlišovat charakterizaci prvků NiTi v oblasti, kdy dochází k jejich postupné stabilizaci, a na charakterizaci v oblasti, kde má prvek již stabilizovanou mikrostrukturu. Je nutno poznamenat, že např. mikrostruktura drátu NiTi již stabilizovaná v tahu se při změně typu zatížení bude znovu stabilizovat. Na [obr. 36](#) je zobrazen vývoj deformačního chování superelastického NiTi vlákna při jeho cyklickém zatěžování při pokojové teplotě. Základní zřetelný měnicí se parametr je hodnota vnějšího napětí potřebného pro inicializaci a ukončení transformace a to jak $P \rightarrow M$ tak $M \rightarrow P$.



Obrázek 36 Záznam vývoje superelastické smyčky NiTi vlákna firmy FWM NiTi#1-SA v tahu během prvního sta zatěžovacích cyklů při pokojové teplotě. V grafu jsou šipkami zvýrazněny základní zřetelně měnící se parametry. Zelené čáry zvýrazňují prodloužení vlákna při začátku a ukončení transformace.

Dalšími měnícími se parametry jsou šířka hysterezního chování, která s počtem cyklů klesá a permanentní prodloužení vlákna stabilizované na hodnotě $< 0.5\%$. Zajímavý je fakt, že neměnným parametrem zůstává prodloužení vlákna v místech inicializace transformace. Jelikož šířka hystereze je parametr primárně spojený s třecí silou vznikající při pohybu fázového rozhraní, musí být její zmenšení spojeno s narušením mikrostruktury způsobem vedoucím k usnadnění fázového pohybu. Mechanismus vedoucí k snižování vnějšího napětí potřebného pro šíření fázového rozhraní má výrazně větší vliv pro horní plato $P \rightarrow M$ nežli pro plato spodní $M \rightarrow P$.



Obrázek 37 Záznam vývoje superelastické smyčky NiTi vlákna firmy FWM NiTi#1-SA při kombinovaném namáhání v tahu a krutu při axiálním zatížení 70 MPa (červená) a 194 MPa (modrá) během prvních deseti cyklů zatěžování při teplotě $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ [45].

Pro mnoho technických aplikací vláken SMA (zejména aktuátorové) představuje nestabilita funkčního chování problém, který komplikuje konstrukční návrh. Přesné porozumění mechanismu vnitřně mikrostrukturních deformačních mechanismů vedoucích ke změně vnějšího chování spolu s možností cílené úpravy mikrostruktury má klíčový význam pro vytvoření stabilnějších vláken. Jeden z modelů byl také vytvořen na našem pracovišti [44]. Tento model vychází ze statisticky sérioparalelně uspořádaných navzájem interagujících domén (symbolizujících polykrystalická zrna různě orientovaná vzhledem k tahové ose), které v sobě nesou informaci o orientační závislosti deformačních

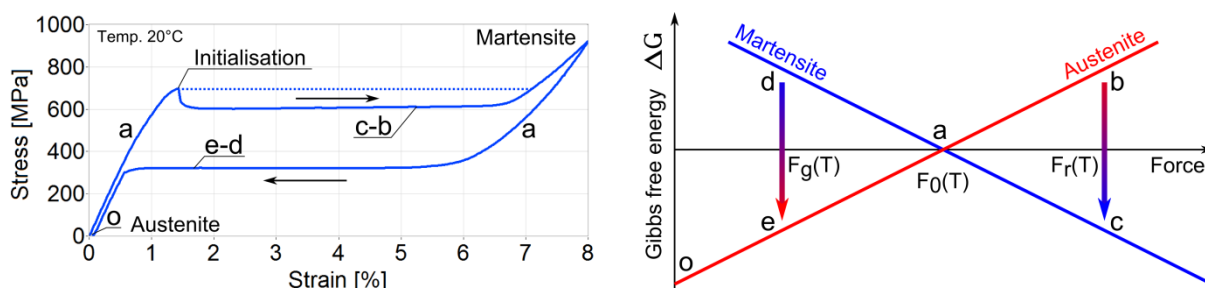
mechanismů (transformační i dislokační). Při hypotetickém zatěžování materiálu lze sledovat chování různě natočených zrn interagujících s okolím. Výsledky předpovídají vznik vnitřních mikro napěťových polí, která se sice vzájemně navenek vyruší, nicméně v konečném důsledku ovlivňují termomechanické vlastnosti materiálu jako celku. Tento model umožňuje nahlížet na materiál z makroskopického pohledu a zároveň sledovat informaci na mezorozměrech mikrostrukturních vazeb. Záznam stabilizace funkčního superelastického chování NiTi vlákna v případě kombinovaného namáhání v tahu a krutu je zobrazen na [obr. 37](#).

5.3.5.1 Základní testy používané pro charakterizaci NiTi vláken v tahu

Základní testy používané pro charakterizaci NiTi vláken v tahu jsou tahové křivky za konstantní teploty a teplotní cyklování při konstantním axiálním zatížení. Z termodynamického popisu martensitické transformace [12, kap. 1] za podmínek konstantního jednoosého zatížení pro případ, kdy pohyb fázového rozhraní je spojen s třecí silou, vyplývá, že rozdíl VGE mezi základní fází austenitu P a fází martensitu M mimo podmínek termodynamické rovnováhy je popsán aproximativními rovnicemi (4), (5) (primárně se zanedbává změna tepelné kapacity $\Delta C^{P \rightarrow M}$),

$$\Delta G_T^{P \rightarrow M}(T, F) = -\Delta S_{T_0}^{P \rightarrow M} \cdot [T - T_0(F)] = \Delta L^{P \rightarrow M} \cdot [F - F_0(T)],$$

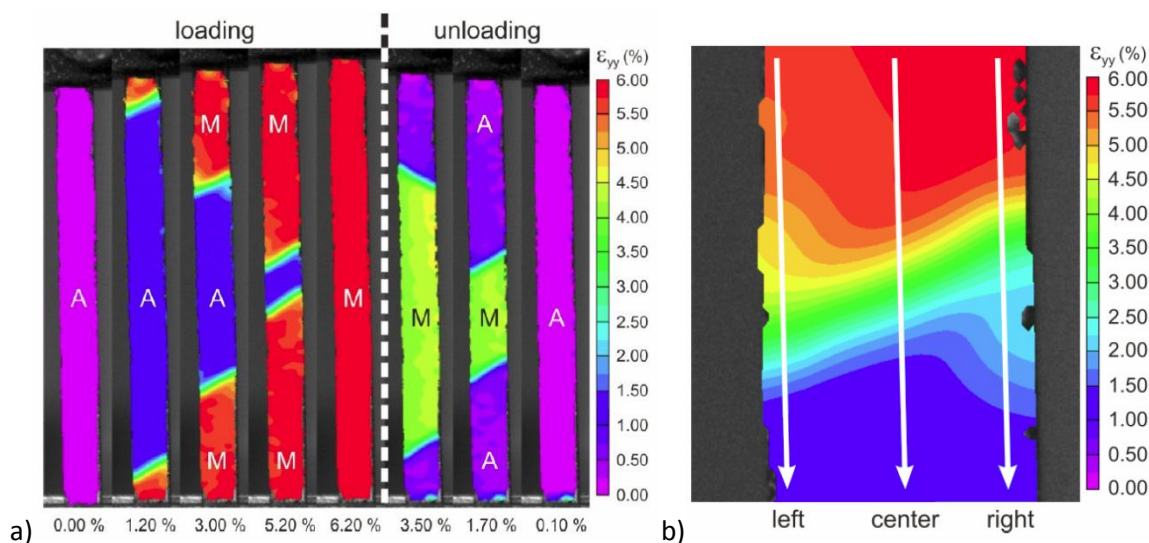
z nichž vyplývá, že VGE narůstá lineárně s teplotou a axiální silou pro hodnoty F a T, které se nacházejí mimo podmínek termodynamické rovnováhy (equilibria).



Obrázek 38 a) Mechanická odezva NiTi vlákna (SMA materiál) měřená při konstantní teplotě za podmínek předepsané konstantní změny deformace 0.1 %/s. Na hysterezní křivce v diagramu napětí-deformace, charakteristické pro superelastické chování SMA materiálu, jsou vyznačeny body odpovídající různým energetickým stavům TM. Inicializační pík na začátku transformace $P \rightarrow M$ je spojený s inicializací fázového rozhraní „shear-band“, které vytvoří lokalizovanou deformační nehomogenitu, jenž způsobí pokles vnější napjatosti při zachování podmínek equilibria, b) Schématické znázornění změny VGE TM se zvyšujícím se vnějším mechanickým zatížením TM silou F. Při nulové síle F je TM plně v austenitickém stavu.

Na [obr. 38a](#) je znázorněna tahová křivka tenkého NiTi vlákna. Při zvyšování axiálního zatížení vlákna silou F, dochází nejprve k elastické deformaci P fáze což má za následek snižování kladné volné Gibbsové energie mezi fázemi P a M $d \rightarrow e$. Při určité hodnotě síly $F_0(T)$ nastanou v TM z hlediska termodynamiky podmínky existence rovnováhy fází **a**, tedy volná Gibbsova energie fází P a M je stejná $a = G_{T_{eq}, F_{eq}}^P - G_{T_{eq}, F_{eq}}^M = 0$. Jelikož vznik a pohyb fázového rozhraní je spojený s nenulovou prací, je nutné pro inicializaci transformace další zvýšení síly F, čímž dojde k nárůstu záporné volné Gibbsové energie na hodnotu **c-b**. Při hodnotě vnější síly $F_r(T)$, která je o něco vyšší než vnější síla $F_g(T)$, při které se následně fázové rozhraní šíří, dojde k inicializaci fázové transformace $P \rightarrow M$, tedy vzniku deformační smykové lokalizace „shearbandu“, který je například možné pozorovat

v deformačním poli pro NiTi pásek na [obr. 39](#), která způsobí pokles vnější axiální síly potřebné pro šíření rozhraní.

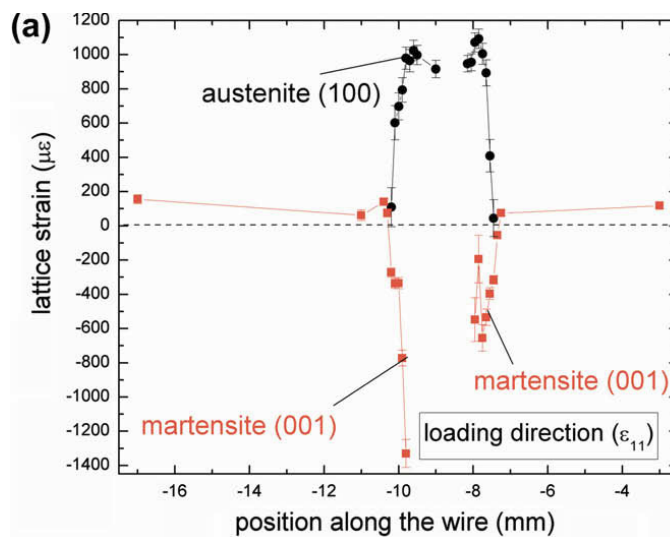


Obrázek 39 Pozorování deformačního pole NiTi pásku. a) Rozložení deformačního pole v ose natahované NiTi polykrystalické pásky měřené autokorelačním systémem VIC 3D. Při deformaci 1.2 % jsou patrně viditelné dvě fázová rozhraní „shearbandy“ mezi A-austenitem a M-martensitem, která se s narůstající deformací dále šíří, b) detailní rozložení deformace v okolí „shearbandu“ [46].

Pravděpodobně to však primárně neznamená, že by termodynamická rovnováha byla jiná pro inicializaci a jiná pro šíření rozhraní, ale lokální nehomogenita smykové deformace způsobí zvýšení smykové deformace na čele austenitu, v jejímž důsledku jsou na čele austenitu splněny podmínky existence rovnováhy i při nižší hodnotě vnější celkové axiální napjatosti. SMA materiál si na čele austenitu, pravděpodobně díky deformačnímu charakteru transformace vytvoří úzkou oblast (podobnou rozhrnovacímu sněžnému pluhu) se zvýšenou hodnotou napjatosti, skrze kterou pak fáze martensitická pohlcuje fázi austenitickou. Tento fakt podporuje přímé strukturní měření oblasti shearbandu provedené v práci [47] za použití vysokoenergetického X-ray synchrotronového záření [obr. 40](#). Oblast shearbandu drátu byla skenována z oblasti plně austenitické (pozice drátu okolo -8.5 mm) dále do oblasti martensitu. Těsně na hranici fázi P a M vykazuje austenitická struktura větší vzdálenosti meziatomových rovin pravděpodobně způsobené zvýšenou napjatostí, která je důsledkem deformačního charakteru shearbandu. Navýšení napjatosti na čele austenitu po inicializaci rozhraní způsobí posunutí vnějších integrálních podmínek (teplota, axiální síla) pro šíření fázového rozhraní, což přesně koresponduje s poklesem vnější napjatosti spojené s inicializací rozhraní $P \rightarrow M$. Vnější napjatost při konstantní teplotě relaxuje (test byl prováděn za podmínek řízení deformace) takovým způsobem, aby kompenzovala navýšení napjatosti na čele austenitu, a tím se zachovávají kvazistatické termodynamické podmínky pro šíření fázového rozhraní $P \rightarrow M$.

Tento inicializační pík s následnou relaxací napětí, lze pozorovat pouze v režimu řízení deformace s dostatečně pomalou rychlostí, kdy teplota vzorku není ovlivněna uvolňovaným latentním teplem ([kap. 5.3.4](#)), a pouze v případě, kdy vzorek se nacházel před inicializací plně v jedné z fází P nebo M. Je zde nutné podotknout, že v této práci i v literatuře lze nalézt výsledky, kde inicializační pík je pouze buď v případě $P \rightarrow M$, nebo $M \rightarrow P$ transformace. Tento fakt má pouze experimentální nebo mikrostrukturní podtext, neboť u čistě P nebo M fáze je nutné vždy fázové rozhraní (shearband) inicializovat. Pokud inicializační pík v experimentálních datech chybí, znamená to tedy, že fázové rozhraní z určitého důvodu (upnutí vzorku, reziduální vnitřní napětí, atd.) v TM existovalo před

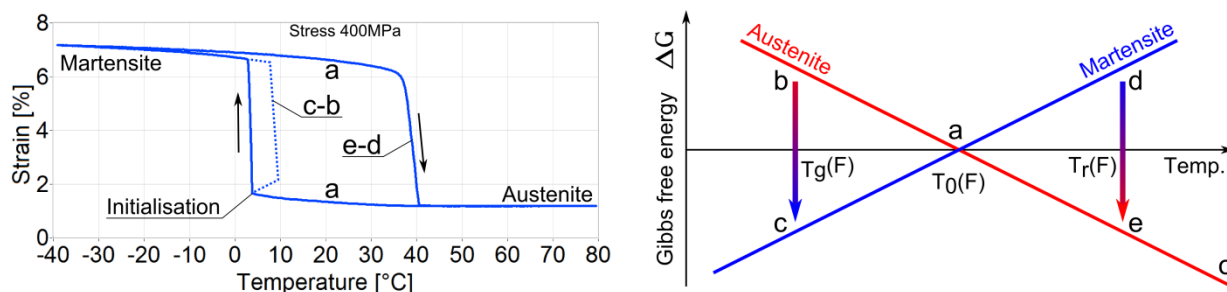
zahájením transformace a při vhodných podmínkách dochází pouze k jeho šíření. Dalším důvodem pro nepozorování inicializačního píku, může být typ transformace, který se nevyznačuje inicializací a následným šířením fázového rozhraní, ale mnohačetnou (homogenní) inicializací fázového rozhraní. Tento mechanismus je většinou spojený s nárůstem vnitřní elastické deformace, v jejímž důsledku se energie inicializace fázového rozhraní při transformaci navyšuje (různý deformační mod lze také pozorovat na [obr. 64b-c](#), kde je zřejmý rozdíl mezi lokalizovaným a homogenním módem transformace).



Obrázek 40 Přesné měření vzdáleností meziatomových rovin austenitu a martensitu ve středu NiTi drátu v oblasti shearbendu a jeho okolí vysokoenergetickým svazkem rtg. záření [47]. V oblasti čela austenitu (černé body) je patrný nárůst meziatomových rovin oproti části plně austenitické (oblast pozice od -9 do -8,5) mm.

V [obr. 38a](#) je za inicializačním bodem čárkovanou čarou naznačena deformační křivka pro případ, kdy by měření bylo realizováno předepsaným časovým průběhem axiální síly F . V takovém případě by transformace probíhala "zvýšenou" rychlostí, neboť vzorek po inicializaci má přebytek záporné VGE. Rychlost šíření rozhraní $P \rightarrow M$ je však značně limitovaná uvolňujícím se latentním teplem fázového přechodu, které primárně ohřívá rozhraní a jeho okolí. Navýšení teploty austenitu posunuje transformační napětí k vyšším hodnotám. Z toho důvodu dojde při testech, kde je řízená jedna z intenzivních stavových veličin systému teplota nebo axiální napjatost, vždy k ustálení rychlosti deformace na konečnou hodnotu, kterou lze technicky ovlivnit rychlostí odvodu latentního tepla ze vzorku do jeho okolí. Stejný případ nastává v případě testu teplotního cyklování za konstantní napjatosti, kde předepsaným řídicím parametrem je právě teplota vlákna [obr. 41a](#). Po inicializaci rozhraní $P \rightarrow M$ (vzniku „shearbandu“) by ze stejného důvodu jako výše pro šíření fázového rozhraní postačovala teplota vlákna vyšší (čárkovaná čára), než byla nutná pro jeho inicializaci. Jelikož teplota vlákna je předepsaná a nemůže relaxovat, dochází opět k šíření fázového rozhraní s větší rychlostí z důvodu přebytku záporné volné Gibbsovy energie. Pokud vyvoláme transformaci řízením deformace (napětově indukovaná MT) pak ovlivnění termomechanické odezvy latentním teplem závisí na rychlosti deformace, kde kritická rychlost deformace je rovna rychlosti šíření tepla materiálem. Pokud dochází k šíření shearbandu nadkritickou rychlostí a vyšší, termomechanická odezva necyklicky zatěžovaného materiálu není ovlivněna latentním teplem, neboť propagace rozhraní $P \rightarrow M$ probíhá vždy do oblasti latentním teplem neovlivněného austenitu.

Při následném odtěžování vzorku dochází k snižování kladné VGE a při hodnotě síly F_0 (bod **a**) znovu nastanou v TM z hlediska termodynamiky podmínky existence equilibria. Další snižování napjatosti vede k nárůstu záporné VGE až na hodnotu **e-d**, při které se šíří fázové rozhraní. Inicializační pík zpětné transformace $M \rightarrow P$ není v tomto případě pozorován, neboť mikrostrukturní charakter testovaného vlákna nedovolí vzorku plně přejít do fáze M, čímž nedojde k zániku fázového rozhraní $P \rightarrow M$ ale pouze k jeho posouvání.



Obrázek 41 a) Termomechanická odezva NiTi vlákn (SMA materiál) měřená při konstantní axiální napjatosti 400 MPa za podmínek předepsané konstantní změny teploty 4 °C/min. Na hysterezní křivce v diagramu deformace-teplota, charakteristické pro chování SMA materiálu, jsou vyznačeny body odpovídající různým energetickým stavům TM. Podrobnější popis je uvedený v textu. b) Schématické znázornění nárůstu VGE TM s měnící se teplotou.

Reálný záznam měření transformačního cyklu tenkého SMA vlákna za podmínek konstantního osového zatížení je zobrazený na [obr. 41a](#) s vyznačenými VGE dle schématického diagramu na [obr. 41b](#). Pokud se TM nachází za konstantní axiální síly za vysoké teploty ve stavu austenitické fáze, pak rozdíl VGE mezi fází P a M je kladný. Při snižování teploty austenitu bod **o** až bod **a** dochází k poklesu této volné energie, až do bodu **a**, kde rozdíl VGE mezi fázemi P a M je nulový, tedy nastanou podmínky, za kterých může existovat equilibrium. Jelikož vznik a pohyb fázového rozhraní je spojený s „třecí prací“ nenastane za těchto podmínek transformace $P \rightarrow M$. Pro nukleaci fázového rozhraní a následnou transformaci je nutné v tomto případě podchlazením TM navýšit vnitřní energii vzorku, tedy zvýšit zápornou VGE mezi fázemi P a M na hodnotu **c-b**. Jelikož k transformaci nedochází za podmínek existence equilibria, jedná se o nevratný proces fázové přeměny. VGE je sice za těchto popsaných podmínek záporná (záporná VGE je kritériem samovolné fázové přeměny) pro fázovou přeměnu $P \rightarrow M$, ale pro zpětnou transformaci $M \rightarrow P$ je vždy kladná. Proto pro inicializaci zpětné fázové transformace $M \rightarrow P$ je nutné zvýšit teplotu vzorku nad hodnotu $T_0(F)$, tedy způsobit určité přehřátí equilibria, jenž způsobí navýšení záporné VGE **d-e** pro zpětnou transformaci.

5.3.5.2 Metodika určování materiálových parametrů z deformačních zkoušek v tahu

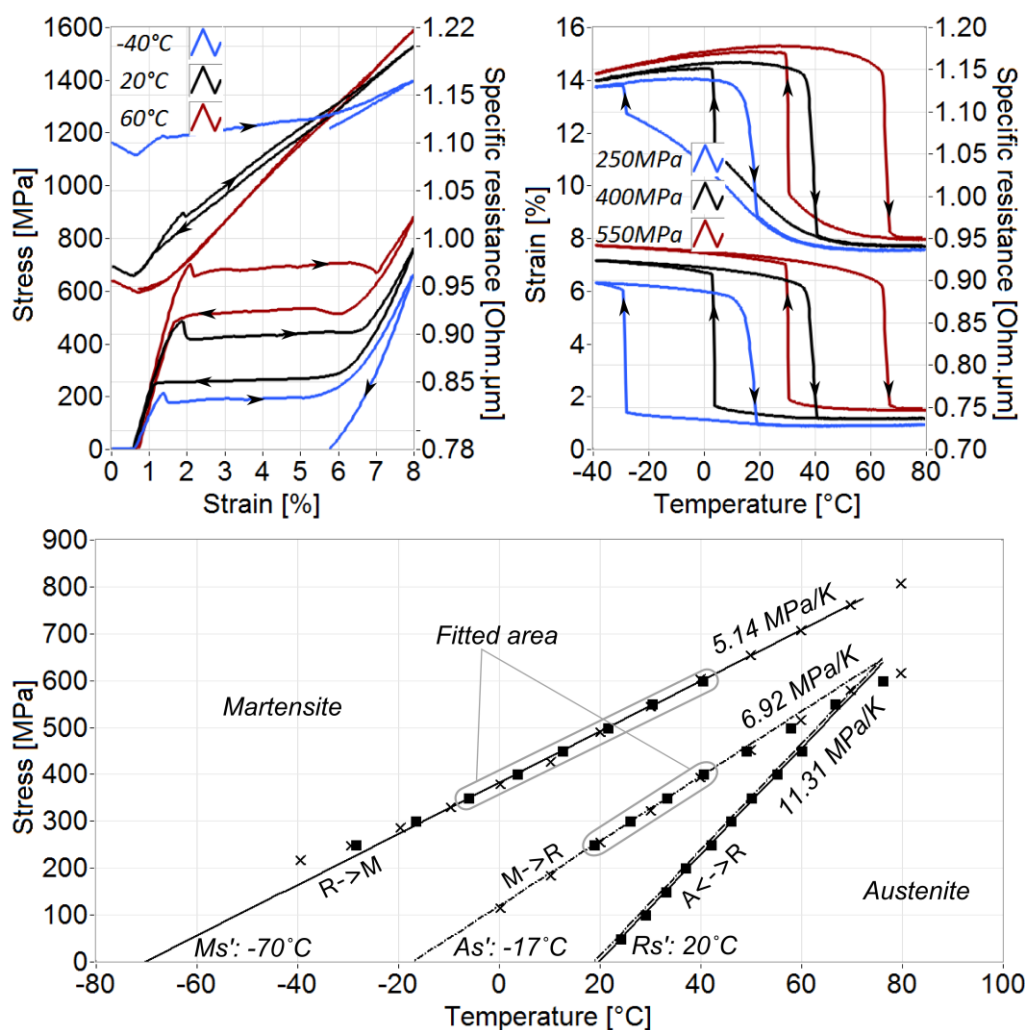
Z výše uvedeného rozboru je zřejmé, že materiálové parametry tenkých vláken NiTi určené z tahových zkoušek mohou být do značné míry ovlivněny měřením a zvoleným postupem. Proto je nutné používat jednotnou metodiku měření a vyhodnocování materiálových parametrů. Například pro účely mezinárodního benchmarku SMA modelů Roundrobin I [48] a Roundrobin II [49] jsme vypracovali následující metodiku testování superelastických tenkých SMA vláken v tahu:

1. vlákno je upnuto do čelistí v kapilárách
2. vlákno je zahřáto na teplotu 100 °C a ochlazeno na pokojovou teplotu kde se určí jeho délka l_0 a elektrický odpor R_0
3. provede se 100 tahových trénovacích cyklů při pokojové teplotě do maximální deformace cca 1% za deformační plato nebo jedna tahová křivka do přetržení

- na trénovaném vzorku se provede série tahových experimentů při různých teplotách v intervalu od $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $80\text{ }^{\circ}\text{C}$
- na trénovaném vzorku se provede série zkoušek v teplotním cyklování při konstantním tahovém napětí v intervalu $0\text{--}700\text{ MPa}$
- ze získaných záznamů jsou určeny hodnoty materiálových parametrů
- údaje napětí a teploty, při nichž dochází k deformaci díky martensitickým transformacím, jsou vyneseny v diagramu napětí-teplota

a krutu:

- vlákno je upnuto do čelistí v kapilárách
- vlákno je zahřáto na teplotu $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a ochlazeno na pokojovou teplotu kde se určí jeho délka l_0 a elektrický odpor R_0
- provede se 100 tahových trénovacích cyklů v tahu při pokojové teplotě do maximální deformace cca 1% za deformační plato
- trénovaný vzorek se upne do deformačního stroje ATTUT a provede se série krutových experimentů při různých teplotách v intervalu od $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ a při různých tahových zatíženích



Obrázek 42 Příklad naměřených dat napětí – deformace při konstantní teplotě a dat deformace –teplota při konstantním napětí a diagramu napětí-teplota pro superelastická vlákna FWM #1 žíhaná elektrickým proudem [28].

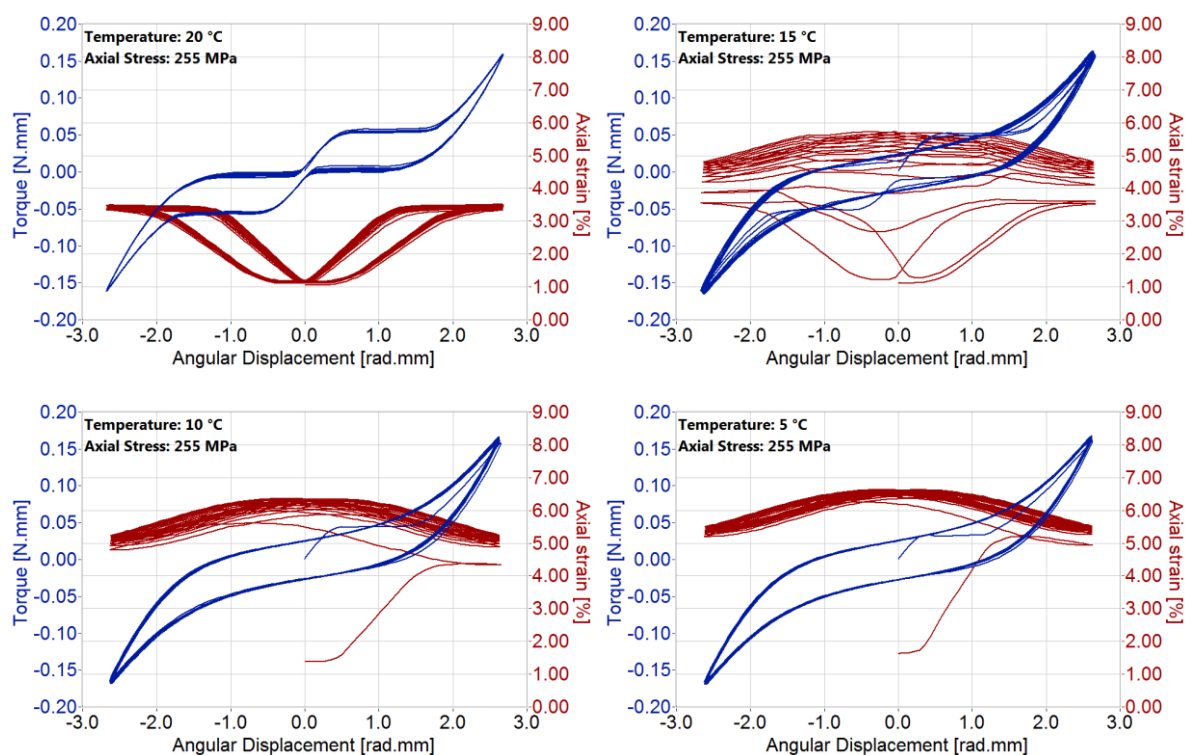
Příklad charakterizace termomechanických vlastností vlákna NiTi v tahu můžeme vidět na [obr. 42](#). Ze série tahových zkoušek při různé teplotě ([obr. 42](#) – nahoře vlevo) a série zkoušek tepelného cyklování při různé úrovni axiálního napětí ([obr. 42](#) – nahoře vpravo) byly vyhodnoceny teploty a axiální napětí, při kterých došlo k inicializaci nebo ukončení fázové přeměny. Tyto body byly pak zaneseny do diagramu axiální napětí – teplota ([obr. 42](#) – dole), který podává ucelenou informaci o termomenamickém chování trénováním stabilizované mikrostruktury SMA slitin. Měření elektrického odporu vlákna v průběhu tahové zkoušky podává dodatečnou informaci s výhodou využívanou při určování začátku a konce transformace, zejména těch spojených s transformací austenitu do R-fáze.

V diagramu axiální napětí – teplota jsou tedy vyneseny teploty začátku fázových přechodů $P \rightarrow M$ Ms a $M \rightarrow P$ As jak pro teplotně indukovanou fázovou změnu (plný čtverec) tak pro napětově indukovanou fázovou změnu (křížek). Z diagramu je patrné, že v prvním přiblížení se hodnoty teplot začátků a konců fázové přeměny shodují jak pro napětově tak teplotně indukovanou MT, což je experimentálním potvrzením termodynamického popisu fázové transformace SMA. Pokud interpolujeme závislost napětí na teplotě, dostaneme směrnici pro Ms 5,14 MPa/K, As 6,92 MPa/K a Rs 11,31 MPa/K. Extrapolaci závislost k nulové hodnotě axiální napjatosti dostáváme pro začátek martensitické transformace Ms' hodnotu -70 °C. Pokud však vyhodnotíme transformační teplotu pro nulovou axiální napjatost z DSC měření, dostaneme experimentální hodnotu teploty Ms nižší než -150 °C. Tento značný rozdíl v teplotě inicializace fázového přechodu $P \rightarrow M$ (experimentální Ms a extrapolovaná Ms') je pravděpodobně způsoben rozdílnými podmínkami vzniku a šíření fázového rozhraní. Reorientační napětí martensitu pro daný typ vlákna je přibližně ~ 180 MPa. V případě DSC měření, na rozdíl od měření při termomechanických testech, dochází k inicializaci a šíření fázového rozhraní při nižším vnějším napětí, než je reorientační napětí martensitu. Inicializace a pravděpodobně i propagace fázového rozhraní austenit/nereorientovaný martensit je energeticky náročnější než inicializace a propagace fázového rozhraní austenit/reorientovaný martensit. Z pohledu termodynamiky musíme pak austenit více podchladit pro získání větší záporné VGE.

5.3.6 Deformace za konstantní teploty v kombinovaném tahu a krutu

Z výsledků zkoušek v kombinovaném tahu-krutu jsou získávány především dodatečné informace k odezvě vlákna při symetrické deformaci (krut +/-) a při obecném namáhání, které nelze získat z tahových zkoušek. Tyto informace jsou velmi důležité zejména pro vývoj termomechanických modelů vláken SMA pro textilní aplikace, kde jsou vlákna zatěžována v kombinaci ohybu, tahu a krutu. Příklad chování superelastického drátu NiTi při kombinovaném namáhání zobrazuje [obr. 43](#). Na záznamu křivek krutový moment – úhel natočení, tahová deformace-úhel natočení měřených za konstantního axiálního zatížení 255 MPa, lze pozorovat, jak k dramatické změně chování dochází při změně teploty o pouhých 15 °C. Při teplotě 20 °C je superelastická odezva vlákna při odtížení plně vratná jak v axiálním prodloužení, tak v krutovém momentu. Snížením teploty vlákna o pouhých 5 °C dojde během cyklování k postupné změně vratného módu superelastické deformace do reorientačního módu v němž se drát deformuje pohybem vnitřních rozhraní v martensitu. Při daných napětově teplotních podmínkách v tomto módu nedochází při uvolnění smykové deformace k zpětné transformaci martensitické fáze do fáze austenitické. Další snižování teploty vlákna vede k saturaci do reorientačního módu deformace již po prvním krutovém cyklu. Z [obr. 43](#) je zřejmé, že záznam krutový moment-úhel natočení je v obou módech +/- symetrický, a že při krutovém namáhání dochází k velké vratné změně délky vzorku (silná vazba mezi tahem a krutem) a měrného elektrického odporu (díky vratné změně mikrostruktury), přestože tahové zatížení a teplota jsou během zkoušky konstantní.

Kompletní měřená data na NiTi vláknech použitá pro mezinárodní modelovací Roundrobin II [49] je možné nalézt v [elektronické příloze](#).



Obrázek 43 Příklad křivek krutový moment – úhel natočení, tahová deformace – úhel natočení naměřených na deformačním stroji ATTUT při konstantním tahovém zatížení 255 MPa a různých teplotách na superelastickém vlákně FWM #1 (straight annealed) [49].

Rozsáhlá práce spojená s charakterizací a modelováním experimentálních dat získaných na měřicím zařízení ATTUT je shrnutá v práci [45] a nebude zde podrobně diskutována.

6 Úprava tvaru a funkčních vlastností slitiny NiTi

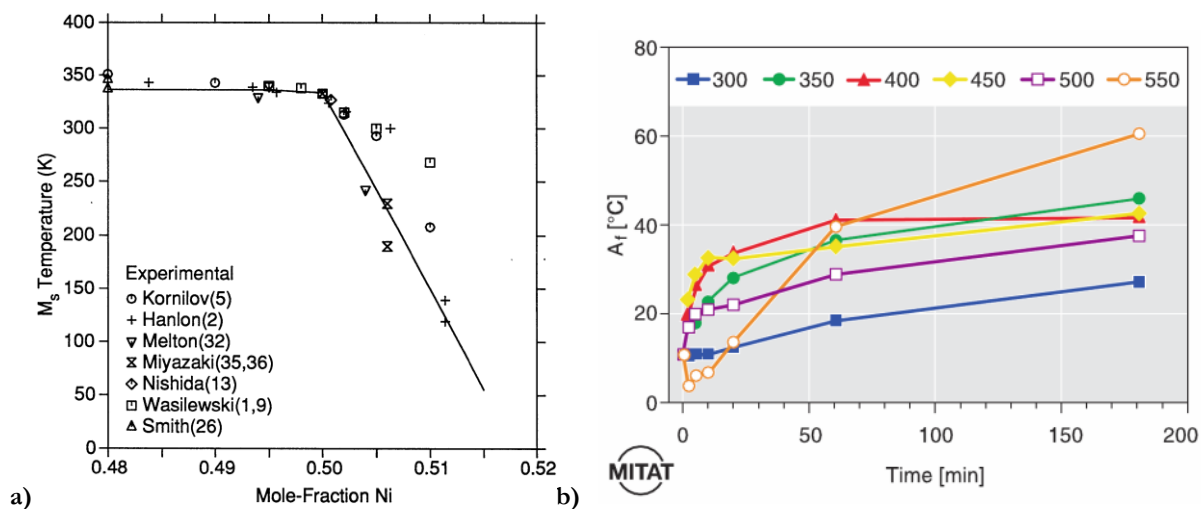
Tvar a funkční vlastností prvků NiTi jsou nastavovány závěrečnou finální termomechanickou úpravou definovanou v anglickém názvosloví jako "shape setting". Tato závěrečná operace konvenčně předpokládá, že vstupní materiál se nachází ve stavu "hard", tedy, že vstupní materiál podstoupil určitý stupeň tváření za studena CW "Cold Work". Proces finální úpravy pak zahrnuje operaci fixování tvaru polotovaru např. ve formě a následné žíhání např. za standardních podmínek 450 °C / 30 minut. Tato finální termomechanická úprava pak prvku NiTi vtiskne základní austenitický tvar a nastaví mikrostrukturu takovým způsobem, aby materiál vykazoval požadované funkční chování. V této kapitole bude stručně představena jak konvenční termomechanická metoda úpravy, tak alternativní termomechanická metoda úpravy průchodem elektrického proudu FTMT-EC vyvinutá a rozpracovaná v rámci řešení této práce.

6.1 Konvenční úprava tvaru a funkčních vlastností ohřevem v žíhací peci

Slitiny NiTi jsou připravovány primárně pro využití funkčních termomechanických vlastností (kap. 2) odvozených od martensitické transformace charakterizované především transformačními teplotami a transformační deformací. Velikost transformační deformace závisí především na strukturním typu martensitické transformace, zatímco transformační teploty závisí primárně na chemickém složení. Chemické složení ingotu slitiny niklu a titanu tak primárně určuje výsledné transformační teploty. Obr. 44a zobrazuje v grafu teoretickou předpověď a experimentální data znázorňující vliv obsahu niklu na transformační teplotě T_{Ms} NiTi ingotu [50]. Nicméně, transformační teploty a funkční termomechanické vlastnosti komponent ze slitiny NiTi jsou ve velkém rozsahu nastavitelné jejich finálním termomechanickým zpracováním [10, 29], např. na obr. 44b vidíme změnu transformační teploty T_{Af} NiTi drátu v závislosti na teplotě a době jeho žíhání [10].

Nitinolové polotovary, dráty, plechy, trubky atd., jsou ve většině případů vyráběny z ingotů sérií tvářecích procesů (kováním, válcováním, protahováním) zakončených finálním tvářením za studena. Po tváření za studena má materiál silně zdeformovanou mikrostrukturu (austenitická a martensitická fáze, vysoká hustota defektů a vnitřních napětí) a nevykazuje funkční termomechanické vlastnosti. Vliv stupně tváření na výsledné funkční a únavové vlastnosti tenkých nitinolových vláken dokumentuje např. práce J. Schaffera [51]. Pro obnovení funkčních termomechanických vlastností musí být slitina s takto silně zdeformovanou mikrostrukturou vystavena konečné teplené úpravě. Pokud je slitina NiTi vyžíhána na vysoké teplotě (např. 800 °C/1 hod), dojde k rekrystalizaci a nárůstu velikosti zrn na několik mikrometrů. V tomto plně vyžíhaném stavu má ale slitina nízkou pevnost a martenzitická deformace je doprovázena dislokačním skluzem v takovém rozsahu, že její funkční mechanické vlastnosti jsou velmi omezeny. Proto je nutné slitinu NiTi pomocí konečné termomechanické úpravy zpevnit. Toho je možné dosáhnout jednak pomocí žíhání na teplotě nižší než je rekrystalizační teplota (< 500 °C), tak aby v mikrostruktuře zůstala relativně vysoká hustota poruch zpevňujících slitinu, nebo v případě slitin s koncentrací Ni větší než 50.5 at. %, slitinu zpevnit pomocí precipitačního zpevnění (žíháním na teplotě cca 400 °C dojde ke vzniku koherentních precipitátů fáze zvyšujících pevnost austenitické matrice díky pnutí ve svém okolí). Protože precipitáty mají vyšší koncentraci niklu než matrice, dochází při precipitačním žíhání k ochuzení koncentrace niklu v matrici vedoucí k posunu transformačních teplot k vyšším hodnotám, viz obr. 44a. Vzhledem k tomu, že i změny tvářené mikrostruktury mají vliv na transformační teploty slitiny, je

volba parametrů termomechanické úpravy vlastností slitiny NiTi poměrně složitá a výsledky této úpravy (obr. 44b) jsou často velmi obtížně vysvětlitelné.

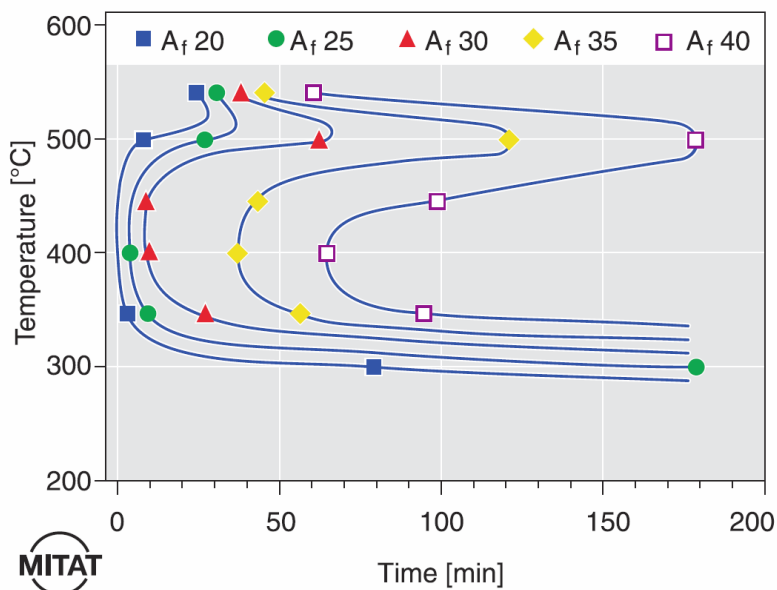


Obrázek 44 a) Teoretická predikce a experimentální data vlivu obsahu niklu na transformační teplotu T_{Ms} NiTi ingotu [50], b) změna transformační teploty T_{Ar} NiTi drátu v závislosti na teplotě a době jeho žíhání [10]. Transformační teplota T_{Ar} je v tomto případě ovlivněna změnou obsahu niklu v matici díky tvorbě precipitátů $Ti_{11}Ni_{14}$, Ti_2Ni_3 , $TiNi_3$, Ti_3Ni_4 .

Konečná termomechanická úprava v případě kontinuálních vláken různých profilů je prováděna buď přímo na straně výrobce nitinolových polotovarů v speciálních trubkových žhacích pecích, kde vlákno kontinuálně prochází po dobu několika minut cca 6 metrovou trubkovou pecí v ochranné atmosféře pod malým konstantním axiálním napětím (tyto vlákna se označují „straight annealed“), anebo v laboratořích, kde úseky těchto vláken jsou upravovány v žhacích pecích uživatelem (vlákna jsou v tomto případě dodávána nežíhaná ve stavu po tváření za studena s označením „hard“, „cold worked“). „Shape setting“ je v anglické literatuře zavedený název pro termomechanickou úpravu v tvarovacím přípravku, při kterém se nastaví jak vlastnosti, tak austenitický tvar komponent ze slitin SMA. Mechanismus procesů zodpovědných za úpravu tvaru a mikrostruktury během žíhání tak, aby komponenty NiTi vykazovaly požadované funkční vlastnosti, obecně znám nebyl. Z literatury je zřejmé že většina autorů prostě postupovala empirickým způsobem, používali teploty a časy žíhání, které vedly k žádaným výsledkům, bez toho aby zkoumali proč.

Pro orientaci při konvenčním žíhání NiTi komponent se v první řadě využívá základních TTT diagramů (Time-Temperature-Transformation) obr. 45. Tyto diagramy lze sestavit na základě časově náročných experimentů sestávající se z jednotlivých různých žíhání vzorků na různých teplotách a po různou dobu s následnou charakterizací transformační teplot A_f . Teplota A_f sice poskytuje důležitou informaci o základním chování, nicméně pro mnoho aplikací je tento základní parametr nedostačující. Pro charakterizaci představující ucelenější představu o chování NiTi vláken by bylo nutné sestavit tyto diagramy pro více sledovaných parametrů, jako je například, nevratná deformace v závislostech na počtu cyklů, délka plata, šířka hystereze, atd. Charakteristický průběh závislostí transformačních teplot na obr. 45 je daný vlivem teplotní závislosti precipitace a rozpouštění precipitátu. Precipitace $Ti_{11}Ni_{14}$ vzniká v teplotním rozsahu 300°C – 500°C, přičemž dosahuje nejvyšší rychlosti u teploty 400°C [29]. V teplotním rozsahu 500°C – 550°C se na křivkách nachází vrcholy, které korespondují s postupným rozpouštěním precipitátů $Ti_{11}Ni_{14}$, což má za následek zpětnou difúzi Ni do matrice způsobující posun A_f dle diagramu v obr. 44a. Dále při teplotách > 550°C nastává znovu precipitace

Ti_2Ni_3 , která spotřebovávají větší množství niklu než precipitáty $\text{Ti}_{11}\text{Ni}_{14}$ nicméně vykazují jinou dynamiku růstu.



Obrázek 45 TTT (Time-Temperature-Transformation) diagramy podávají základní informaci o vlivu žíhací teploty a době žíhání na výslednou transformační teplotu SMA NiTi drátu Ti-50.8%. Charakteristický průběh závislosti transformačních teplot je daný vlivem teplotní závislosti precipitace a rozpouštění precipitátu [10].

Po roce 2000 byly zavedeny technologie výroby ultratenkých nitinolových vláken s průměrem $< 50 \mu\text{m}$, které umožnily vývoj hybridních nitinolových textilií. V tenkých vláknech NiTi je možné dosáhnout vysokého stupně deformace za studena přes 60 % vedoucí při následném žíhání ke vzniku nanokrystalické mikrostruktury a od ní odvozených lepších mechanických vlastností. Tyto vlastnosti však nebyly v roce 2005 dostatečně známy, bylo třeba provést série termomechanických zkoušek v širokém teplotním oboru [37].

Mikrostruktura silně deformované slitiny NiTi je austenitická, často částečně amorfni. Postupně se ukázalo, že slitinu NiTi lze poměrně snadno přivést deformací do amorfniho stavu [52]. Proto byl proveden rozsáhlý výzkum možností tváření NiTi (ECAP, HPT, válcování) vedoucí k dosažení plně či částečně amorfniho stavu mikrostruktury [53-56].

S nástupem nové technologie výroby tenkých nitinolových vláken, využitelných pro textilní účely, vyvstalo mnoho dalších otázek s tepelným zpracováním jednak několik desítek kilometrů dlouhých nitinolových vláken, tak vlastní hybridní NiTi textilie. V případě nitinolových vláken v roce 2005, kdy začínal projekt AVALON [34], na kterém jsem pracoval, neexistovala efektivní technologie úpravy vlastností na straně textilního výrobce a v případě hybridní textilie později vznikl problém s její dodatečnou tepelnou úpravou, neboť běžně používaná textilní vlákna mohou být vystavena dlouhodobě pouze teplotám $< 200 \text{ }^\circ\text{C}$, přičemž konvenční parametry žíhání NiTi slitin jsou $450 \text{ }^\circ\text{C}/30 \text{ min}$. Tyto požadavky podnítily vývoj alternativních metod žíhání, např. pomocí ultrazvukového, indukčního či Jouleova ohřevu.

6.2 Nekonvenční úprava tvaru a funkčních vlastností pomocí Jouleova ohřevu

Jouleův ohřev je v současné době využíván v oblasti zpracování kovových materiálů, jak při jejich výrobě, tak i při úpravě jejich mechanických i fyzikálních vlastností. Například zavedená a pokročilá metoda práškové metalurgie SPS – “Spark Plasma Sintering” [57-60] využívá výkonových elektrických proudových pulzů ke zhutňování kovového prášku. Pulzní elektrický proud prochází skrze uhlíkovou lisovnici přímo zhutňovaným kovovým práškem za současného působení vnějšího tlaku. Hlavní výhodou SPS oproti konvenčním metodám zhutňování práškových materiálů za pomoci deformace za tepla je v tom, že teplo je dodáváno zhutňovanému kovovému prášku přímo zevnitř, což umožňuje dosáhnout vysokých ohřevacích a chladicích rychlostí (až $10\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{s}$), které zabraňují zhrubnutí mikrostruktury. Metoda SPS otevřela cestu k výrobě nanostrukturovaných pokročilých materiálů a kompozitu.

Jouleovský ohřev se také často používá k úpravě mikrostruktury a odstranění pnutí v nanokrystalických a amorfních kovových sklech. Tady rychlý ohřev umožňuje odstranění pnutí mikrostruktury bez jejího zásadního zhrubnutí, tedy nárůstu velikosti zrn polykrystalické matrice. Yavari ve své práci na Fe-Si-B amorfních páskách [61] použil přímý Jouleův ohřev k relaxaci vnitřních pnutí ovlivňujících její mechanické a magnetické vlastnosti a uvádí, že žíhání v konvenční žíhací peci s ochrannou atmosférou po dobu 2 hod na teplotě 665 K a žíhání pomocí ohřevu proudem po dobu 20 s, je srovnatelné z hlediska výsledných vlastností. Ultra rychlý $< 1\text{ ms}$ Jouleův ohřev byl použit například pro krystalizaci tenké amorfni křemíkové vrstvy [62], která v tomto případě byla ohřáta nepřímo, skrze pulzní elektrický ohřev paralelně nanesené vodivé vrstvy.

Hans Conrad z North Carolina State University se ve své rozsáhlé experimentální i teoretické práci systematicky zabýval tím, jak průchod elektrického proudu ovlivňuje plasticitu a fázové přeměny v tuhém stavu v kovech a keramikách. Ve svých pracích [63, 64] dokumentuje, že kontinuální nebo pulzní elektrický proud o vysoké hustotě $> 5 \cdot 10^5\text{ A} / \text{cm}^2$, výrazným způsobem usnadňuje plastickou deformaci kovů a slitin. V přehledné práci [65] je možno nalézt výsledky dokládající vliv elektrického proudu na urychlení procesu krystalizace amorfních slitin či procesů rekystalizace za studena tvářených kovů.

Jouleovský ohřev se používá pro ohřev elektricky vodivých materiálů na zkušební teplotu. Gleeble je oficiální název zařízení pro mechanické testování elektricky vodivých vzorků. Testovaný vzorek může být jak staticky, tak dynamicky mechanicky zatěžován v tlaku, tahu nebo torzi za současného Jouleova ohřevu. Při tomto typu ohřevu je možné dosahovat rychlosti nárůstu teploty vzorku až $10\,000\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{s}$. Rovněž chlazení vzorku může dosahovat vysokých rychlostí, neboť teplo, na rozdíl od konvenčního ohřevu ve vzduchové peci, je soustředěno pouze v testovaném vzorku a může být efektivně odvedeno vedením do aktivně chlazených čelistí, popřípadě lze vzorek zakalit [66]. Na druhou stranu nehomogenní změny rozměru vzorků při deformaci mohou vést k lokalizaci ohřevu do určitého místa vzorku znehodnocující výsledky měření.

V současné době existuje řada patentů, kde kovový materiál je ohříván průchodem elektrického proudu za účelem modifikace jeho vlastností, např. [67]. V oboru SMA lze nalézt patentové přihlášky, kde je odporový ohřev využit jednak pro aktivaci martensitické transformace [68] (nízko-teplotní ohřev), tak pro nevratnou úpravu mikrostruktury (vysoko-teplotní ohřev) za účelem nastavení výchozího austenitického tvaru [69] nebo pro zotavení mikrostruktury v kompozitu zabudovaných NiTi vláken [70]. V průzkumu stavu techniky však nebyla nalezena práce, která by se zabývala vlivem

odporového ohřevu na procesy změny mikrostruktury SMA a jejího vztahu k funkčním mechanickým vlastnostem.

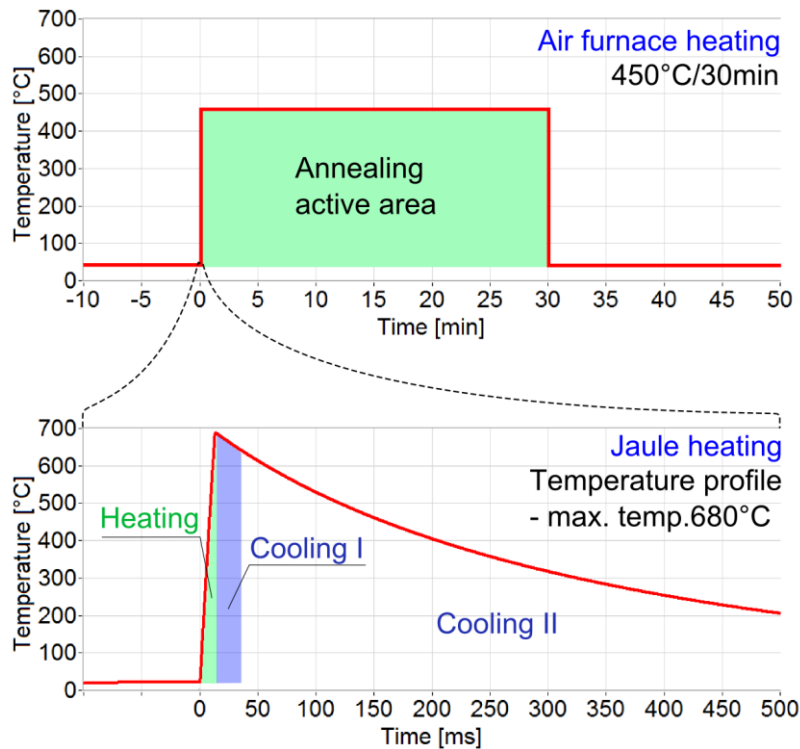
6.2.1 Nastavení funkčních vlastností NiTi pomocí nekonvenční úpravy průchodem elektrického proudu

Tenká vlákna NiTi vykazují po závěrečné deformaci za studena nanozrnnou částečně amorfni mikrostrukturu. Následné žíhání, konvenčně v současnosti prováděné ve vzduchové peci, definuje novou mikrostrukturu materiálu, austenitický tvar a funkční mechanické vlastnosti vláken [36, 51]. V souvislosti s výzkumem textilního zpracování NiTi vláken [71] vznikl problém s pomalou rychlostí konvenční tepelné úpravy (1 m / min) a s nadměrnými rozměry žíhacích pecí pro kontinuální žíhání (délka pece cca 6 m) nevhodnými pro zpracování vláken v textilním průmyslu.

Jedním z hlavních úkolů této dizertační práce bylo vyzkoušení možností alternativního termomechanického zpracování NiTi vláken za pomoci Jouleova ohřevu, tedy ohřevu vlákna průchodem elektrického proudu, které by umožnilo miniaturizaci žíhacího zařízení a zefektivnění úpravy (rychlost, energetická náročnost). Tento cíl vyžadoval poznání mikrostrukturních procesů zodpovědných za nastavení funkčních vlastností a výchozího austenitického tvaru při tepelné úpravě. Dobře měřitelná fyzikální veličina, která je jistým způsobem přímo svázaná s mikrostrukturním stavem vlákna, je jeho elektrický odpor. Při měření jeho změny v konvekčních robustních vzduchových pecích však nastaly značné technické problémy jednak s kontakty a dále s přesností měření, v jejichž důsledku naměřená data ukazovaly nekonzistentní výsledky. V návaznosti na popsání problémů se rozhodovalo o možné výrobě nové vzduchové pece vhodné pro daný typ měření anebo vyzkoušení nové alternativní metody úpravy vláken průchodem elektrického proudu, kde rozhodující výhodou je to, že jediná aktivně ohřívána měřicí součást je vlákno samotné a tudíž odpadají problémy s kompenzací okolních nežádoucích vlivů. Navíc se později ukázalo, že vzhledem k rychlosti studovaných zotavovacích procesů je nutné teplotu vlákna postupně zvyšovat a studovat procesy během ohřevu.

V rámci dizertační práce byla metoda alternativní úpravy NiTi vláken, při které dochází k velmi rychlému ohřevu (< 1 ms) materiálu na teploty blízké až teplotám tavení při přechodném zatížení dosahujícím stovek MPa, vyvinuta a pojmenována FTMT – EC („Final ThermoMechanical Treatment by Electric Current“). Metoda umožňuje jednak úpravu vlastností krátkých úseků NiTi vláken průchodem řízeného pulzu elektrického výkonu (popsána v této kapitole) a jednak kontinuální úpravu vláken během převíjení z cívky na cívku na speciálně navrženém zařízení (metoda a zařízení jsou popsány v [kap. 6.3](#)). Na metodu a zařízení byla podána patentová PCT přihláška [72, 73] a související výzkum zotavovacích procesů a mikrostruktur v upravených vláknech byl publikován v pracích [28, 36, 42, 43, 74-80].

Jelikož základní žíhací parametry pro konvenční tepelnou úpravu NiTi vláken jsou cca 450 °C / 30 min, byl první prototyp pro žíhání vláken průchodem elektrického proudu sestaven a naprogramován takovým způsobem, aby mohl sledovat požadované parametry v cca hodinovém intervalu. Již však první experimenty ukázaly, že konvenční parametry žíhání 450 °C / 30 min nebudou úplně vhodné pro charakterizaci tepelné úpravy průchodem elektrického proudu, neboť čas potřebný pro úpravu funkčních vlastností poklesl překvapivě pod sekundu, přičemž bylo možné dosáhnout kvalitativně srovnatelných výsledků. Později bylo prokázáno, že i délka elektrického pulsu v řádu milisekund je plně postačující pro řízenou úpravu funkčních vlastností NiTi vláken.



Obrázek 46 a) Schématický průběh teploty v závislosti na čase jednoduché sekvence tepelného zpracování NiTi prvků ve vzduchové žíhací peci, b) průběh teploty NiTi vlákna při alternativním způsobu jejich tepelného zpracování za pomoci ohřevu průchodem elektrického proudu. Oblast pulsní tepelné aktivace vlákna lze rozdělit na část aktivní (oblast přímého aktivního ohřevu, kdy vláknem prochází el. proud "heating" a krátká časová oblast po přerušení elektrického proudu, kdy je vlákno stále na vysoké teplotě "Cooling_I"), kdy materiál v důsledku mechanickotepelného namáhání a vysoké teploty mění stále mikrostrukturní uspořádání a na část neaktivní (oblast ochlazování vlákna na okolní pokojovou teplotu), kdy vlákno pouze snižuje svou teplotu, bez jakéhokoli vlivu na mikrostrukturní uspořádání.

Základními parametry charakterizující daný konvenční typ žíhání je časová výdrž na určité teplotě, jak je schematicky naznačeno na obr. 46a. U typu žíhání krátkým pulsem elektrického výkonu je obtížné zachování těchto charakteristických parametrů žíhání, neboť teplotu nelze dostatečně přesně a rychle měřit (nejedná se o ustálený proces) a doba trvání tepelné aktivace vzorku je rovněž velmi obtížně definovatelná. Z toho důvodu byly zvoleny jako základní parametry nekonvenčního žíhání dva hlavní parametry t_2 a P_{High} obecného elektrického pulsu, který je zobrazený na obr. 48. Parametr teploty žíhání však hraje v odborné literatuře metalurgie NiTi slitin klíčovou roli a pro charakterizaci pulsního žíhání s využitím dosavadního informačního poznání bylo nutné získat o teplotě kvantitativní představu. Z důvodu experimentální náročnosti zjištění teploty pomocí přímých metod měření (termočlánky, radiačních teploměry) díky malému povrchu a objemu vlákna a velkým rychlostem ohřevu $> 50\,000\,^{\circ}\text{C}/\text{min}$, byla nakonec teplota vlákna $T(t)$ počítána pomocí rovnice (6) popisující změnu teploty vlákna v závislosti na dodaném elektrickém výkonu a odvodu tepla do okolí přes povrch vlákna.

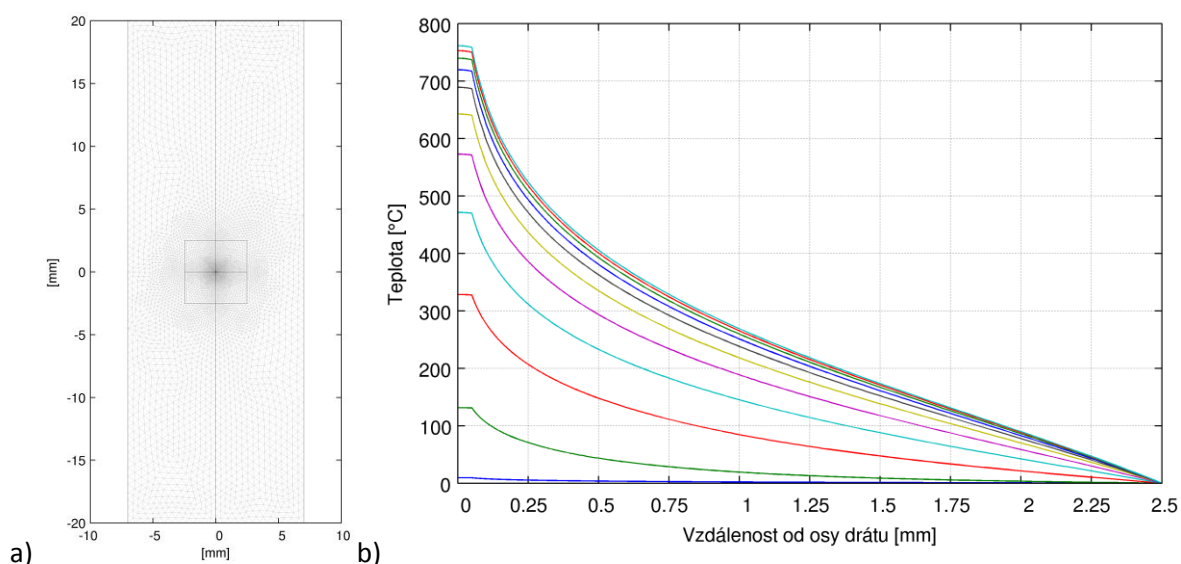
$$n \cdot C_p \cdot \frac{d}{dt} T(t) = P(t) - h \cdot A \cdot [T(t) - T_{ext}] - \varepsilon \cdot A \cdot \sigma \cdot T^4, \quad (6)$$

$$C_p(X_{Ti}0,52) = 24,647 + 0,002645 \cdot T - 107,05 \cdot T^{-2}. \quad (7)$$

Hodnota tepelné kapacity C_p byla převzata z literatury [81] ve formě rovnice (7) pro kompozici NiTi s koncentrací Ti 52 %, která definuje tepelnou kapacitu v jednotkách [J/g-atom.K], n je látkové

množství atomů v upravovaném vláknu, σ je Stefan-Boltzmanova konstanta a A je povrch vlákna. Koeficient tepelné vodivosti h popisující přestup tepla do okolního vzduchu za jednotku času a emisivita vlákna ε potřebná pro výpočet tepelných ztrát zářením byly určeny pomocí kalibrace. Ostatní mechanismy ovlivňující teplotu vlákna, jako ztráty tepla vedením podél vlákna do čelistí, latentní tepla fázových transformací či skupenské teplo tání byly zanedbány. Rovnice (6) s kalibrací určenými koeficienty h a ε tak platí pouze pro podmínky, za kterých byla provedena kalibrace.

Vzhledem k tomu, že teplota vlákna, zejména v případě časově delších elektrických pulzů, velmi silně závisí na podmínkách odvodu tepla do okolí, musí být vlákno uzavřeno v komoře s řízenou teplotou a omezeným prouděním vzduchu. Za těchto podmínek řídicí software a elektronika zařízení MITTER umožňuje přesně řídit průběh teploty vlákna během krátkého ohřevu. Vývoj teploty elektricky ohřívajícího vlákna umístěného v teplotní komoře byl rovněž simulován jako 2D úloha ve výpočetním prostředí COMSOL. Výsledky simulace teploty jsou ve velmi dobré shodě s online výpočtem teploty vlákna v řídicím programu deformačního stroje MITTER dle rovnice (6) metodou Runge-Kutta, a to především díky vysoké snímací vzorkovací frekvenci (50 kHz).



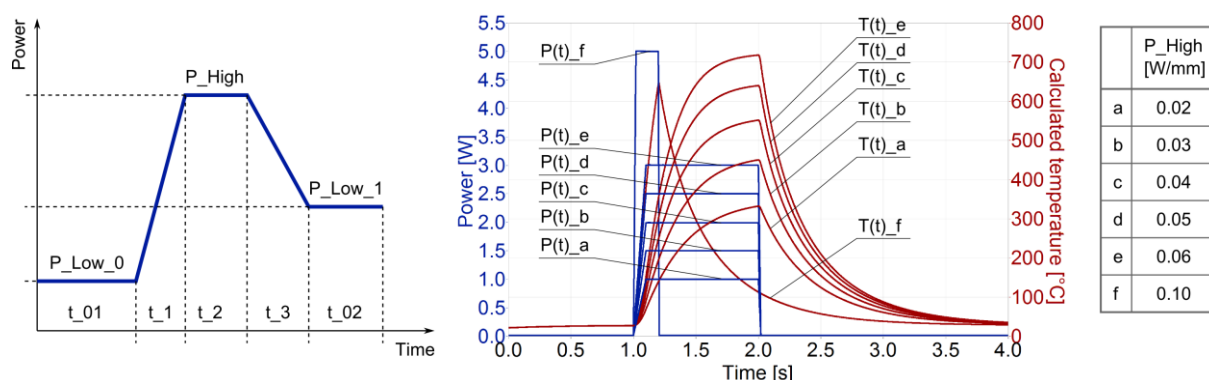
Obrázek 47 a) Simulace teplotní komory v programu COMSOL. Vláknem prochází středem čtvercové díry měděné teplotní komory ve vzduchu, b) simulace teploty pro různé hodnoty pulsního ohřevu vlákna. Teplotní gradient je zobrazen od středu vlákna k měděnému vnitřnímu okraji teplotní komory.

Výpočet teploty v průběhu pulsního ohřevu umožnil charakterizaci žíhání pomocí tří oblastí: oblast aktivního ohřevu, oblast ochlazování s aktivními účinky na změnu mikrostruktury a oblast ochlazování vlákna na pokojovou teplotu obr. 46 b. Nicméně charakterizace žíhání za pomoci teplotního profilu v případě použití pulsu definovaného parametry na obr. 48 vlevo je velice obtížná. Alternativou se nabízí kontrola teplotního profilu v časech řádu milisekund, která byla sice ověřena, ale nebyla zatím systematicky použita. Z těchto důvodů zůstává charakterizace pulsního žíhání v této práci parametry t_2 a P_{High} obecného elektrického pulsu, který je zobrazený na obr. 48 vlevo.

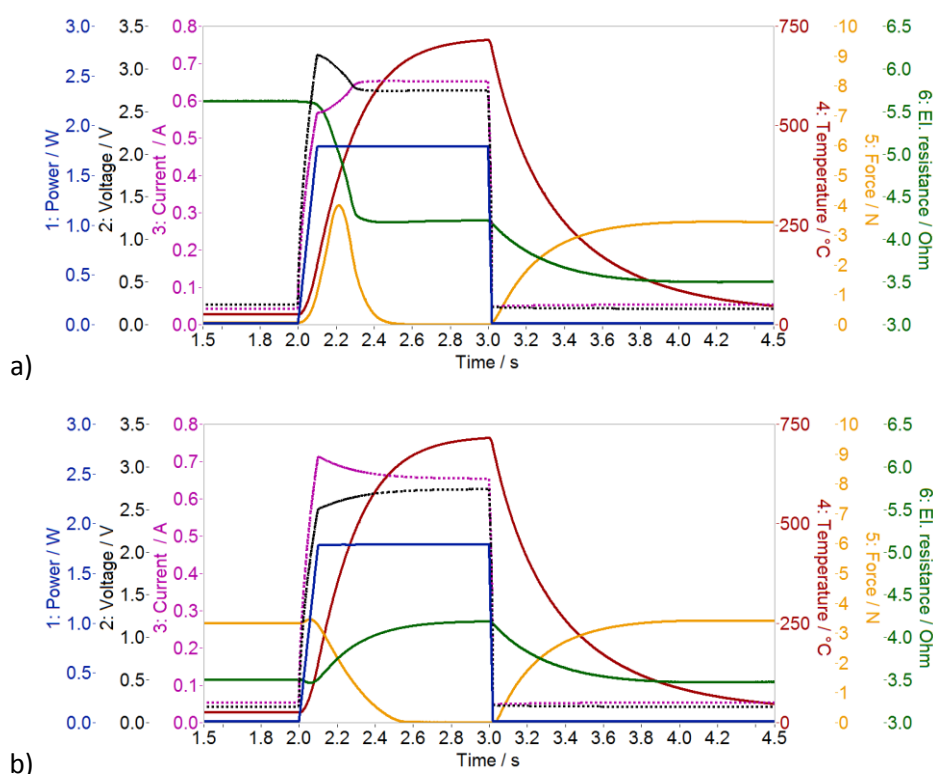
V pořadí třetím prototypem navrženým pro termomechanickou úpravu vláken NiTi je výše popsané zařízení MITTER kap. 5.1, které umožňuje vedle pulsního ohřevu vlákna elektrickým proudem s online záznamem změny elektrického odporu a axiální síly také, okamžité testování termomechanické odezvy v prostoru teplota-napětí-prodloužení. Tento koncept, umožňuje pomocí universálního ovládacího prostředí napsaného v grafickém prostředí LabVIEW provádět relativně snadno složité testovací sekvence, které přinášejí nové informace o mikrostrukturních pochodech probíhajících jak

při vlastní úpravě a tak při zkouškách funkčního, případně plastického deformačního namáhání již upravených vláken NiTi.

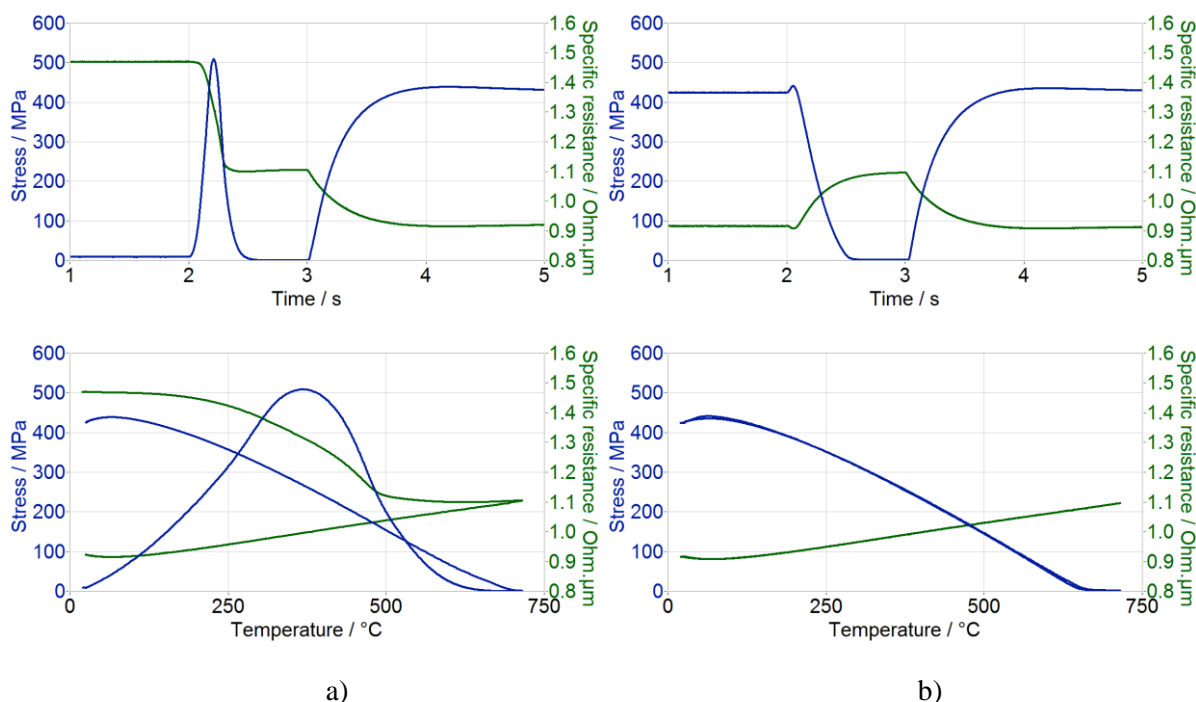
Testované vlákno je ve většině případů na svých koncích zalisované do tenkých nerezových kapilár s požadovanou počáteční délkou. Po upevnění testovaného vzorku vlákna do elektricky izolovaných čelistí, se vlákno plně uzavře do teplotní komory s definovanou teplotou a omezeným prouděním vzduchu. MITTER pak po počáteční kalibrační sekvenci získá plnou časově kontinuální informaci o délce a elektrickém odporu vlákna. Následně může být vlákno vystaveno pulsu řízeného elektrického výkonu $P(t)$ s parametry podle obr. 48a, který může vlákno za čas < ms ohřát na teploty tavení, anebo testovat jeho termomechanické vlastnosti.



Obrázek 48 Úprava vlastností vlákna NiTi pomocí metody FTMT-EC a) puls řízeného elektrického výkonu, b) závislost teploty vlákna na čase počítaná pro různé výkonové pulzy $P = 2 - 10$ W [76, 80].



Obrázek 49 Průběh elektrického napětí, proudu, odporu, výkonu, síly a teploty během úpravy vlastností vlákna NiTi pomocí metody FTMT-EC a) vlákno po tváření za studena, b) vlákno již upravené po předchozím pulzu s parametry 6 W/100 mm [80].



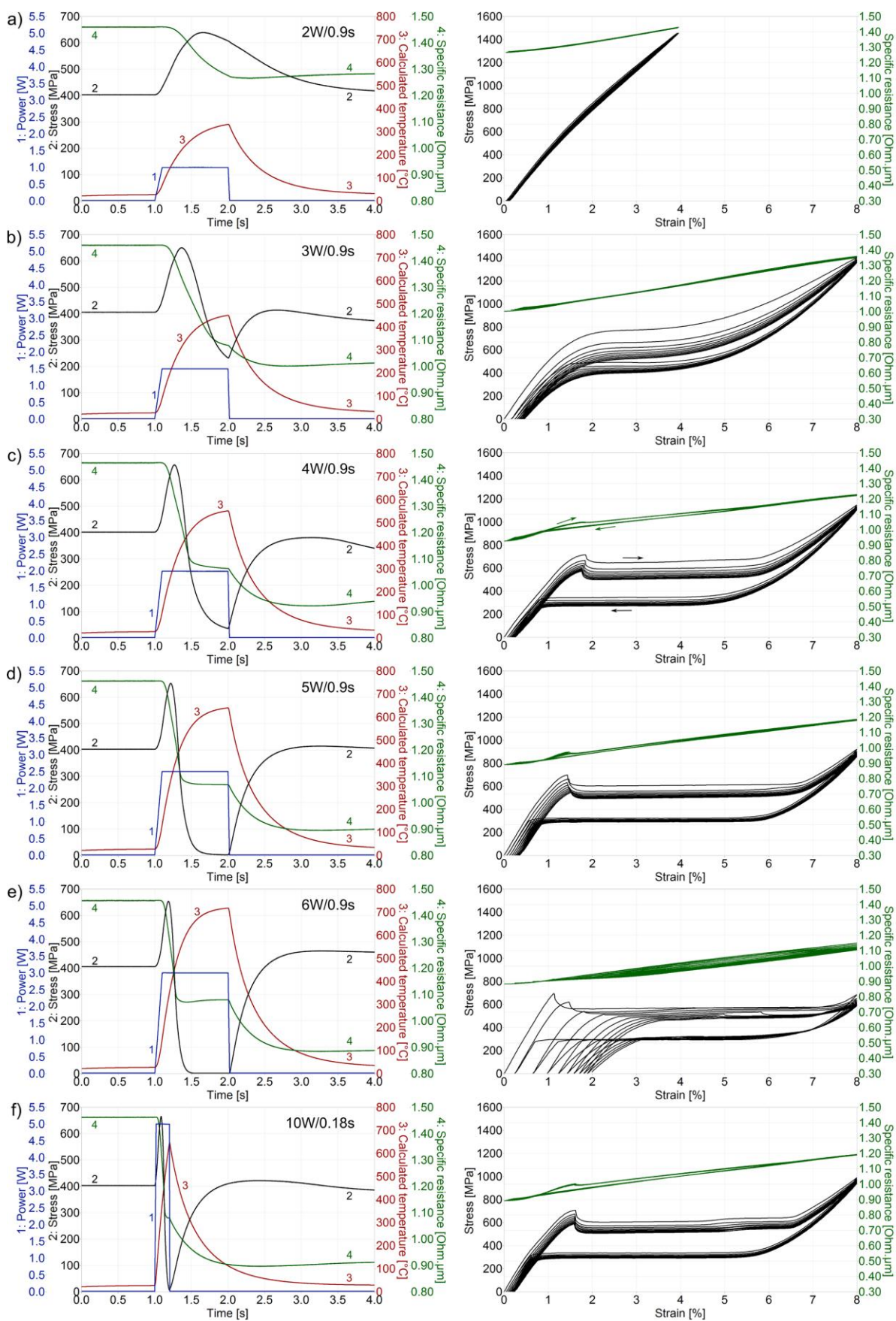
Obrázek 50 Průběh tahového napětí a měrného elektrického odporu vlákna NiTi během FTMT-EC úpravy pomocí pulzu o výkonu $P = 6 \text{ W} / 100 \text{ mm}$: a) vlákno po tváření za studena, b) vlákno již upravené po předchozím pulzu $6 \text{ W} / 100 \text{ mm}$.

Zařízení MITTER tedy umožňuje měřit tahovou sílu a elektrický odpor vlákna během jeho tepelné úpravy pulsem elektrického výkonu. Na obr. 49 je ukázán průběh elektrického napětí, proudu, odporu, výkonu, dále axiální síly a teploty během FTMT-EC úpravy vlastností vlákna NiTi jednak na vlákne po tváření za studena (obr. 49a) a jednak na vlákne již upraveném předchozím pulsem (obr. 49b). Obr. 50 ukazuje vývoj tahového napětí a elektrického odporu na čase a teplotě pro oba případy. Je vidět, že průběh tahového napětí a elektrického odporu vlákna je v obou případech velmi odlišný. Důvodem je skutečnost, že zatímco v případě již žíhaného vlákna dochází pouze k lineárním změnám elektrického odporu a délky vlákna s teplotou, v případě vlákna po tváření dochází při ohřevu k zotavovacím procesům v mikrostruktuře vlákna, které mají výrazný vliv na délku (tahové napětí) a elektrický odpor vlákna viz kap. 8.2. Podstatné je, že zotavovací transformační a deformační procesy probíhají během ohřevu prakticky již od pokojové teploty (obr. 50) přičemž i prudké zvyšování teploty během ohřevu lze velmi přesně řídit. *In-situ* měření změn síly a elektrického odporu během FTMT-EC úpravy je tedy možno používat ke studiu procesů zotavení [36, 80] při velmi vysokých rychlostech ohřevu dosahujících hodnot větších než $50\,000 \text{ }^\circ\text{C} / \text{s}$.

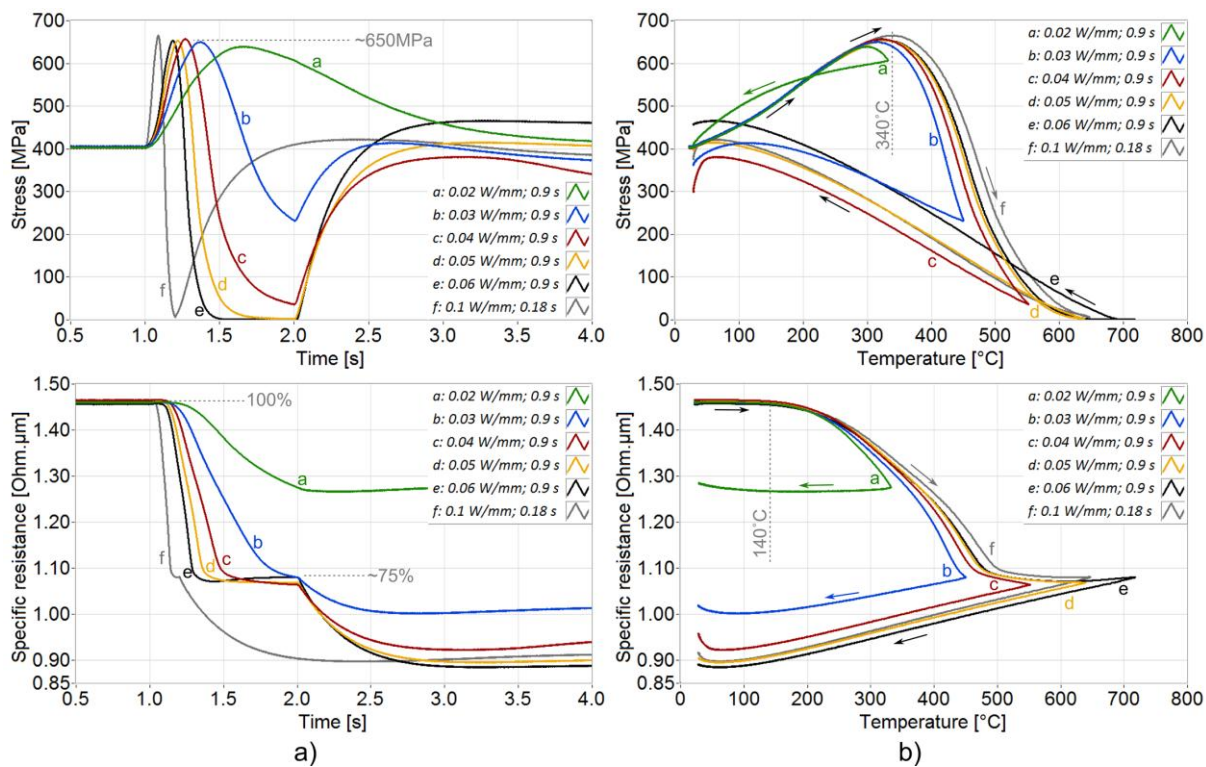
Vzhledem k tomu, že funkční mechanické vlastnosti vlákna závisí od změny mikrostruktury dosažené pulsním ohřevem, je možné pomocí metody FTMT-EC připravit vlákna s požadovanými funkčními mechanickými vlastnostmi. Záznamy ukazující průběh elektrického výkonu, teploty, síly a elektrického odporu (obr. 49, 50) pořízené během úpravy slouží k charakterizaci konkrétní FTMT-EC úpravy. V obr. 51, 52 a 53 jsou ukázány některé výsledky FTMT-EC úpravy superelastických vláken NiTi pomocí výkonových pulsů 2-7 W na 100 mm délky vlákna. Výsledky *in-situ* měření síly a odporu během úprav různými elektrickými pulzy a dosažené superelastické chování vláken NiTi jsou porovnány v obr. 51. Časový průběh elektrického výkonu a teploty při nekonvenční úpravě tak v podstatě nahrazuje konstantní teplotu a dobu konvenčního žíhání v elektrické peci. Průběh síly a elektrického odporu charakterizuje procesy probíhající v mikrostruktuře žíhaného vlákna (kap. 8.2). V obr. 52 jsou vzájemně porovnány průběhy síly a elektrického odporu naměřené při úpravách

různými elektrickými pulsy. Jednotlivé ukázané průběhy se vzájemně liší především maximální dosaženou teplotou, ale i rychlostí ohřevu. Podrobnosti a interpretaci naměřených závislostí síly a elektrického odporu lze nalézt v práci [61] a [kap. 8.2](#). Funkční superelastické vlastnosti vláken NiTi žíhaných různými elektrickými pulsy jsou vzájemně porovnány v [obr. 53](#). Je zřejmé, že volbou parametrů výkonového pulsu lze velmi přesně nastavit jak funkční vlastnosti (tvar superelastické křivky) tak mechanické vlastnosti (pevnost, tažnost, Youngův modul) upravovaného vlákna. Tyto skutečnosti jsou základem metody FTMT-EC [36, 72, 73, 74, 76, 78].

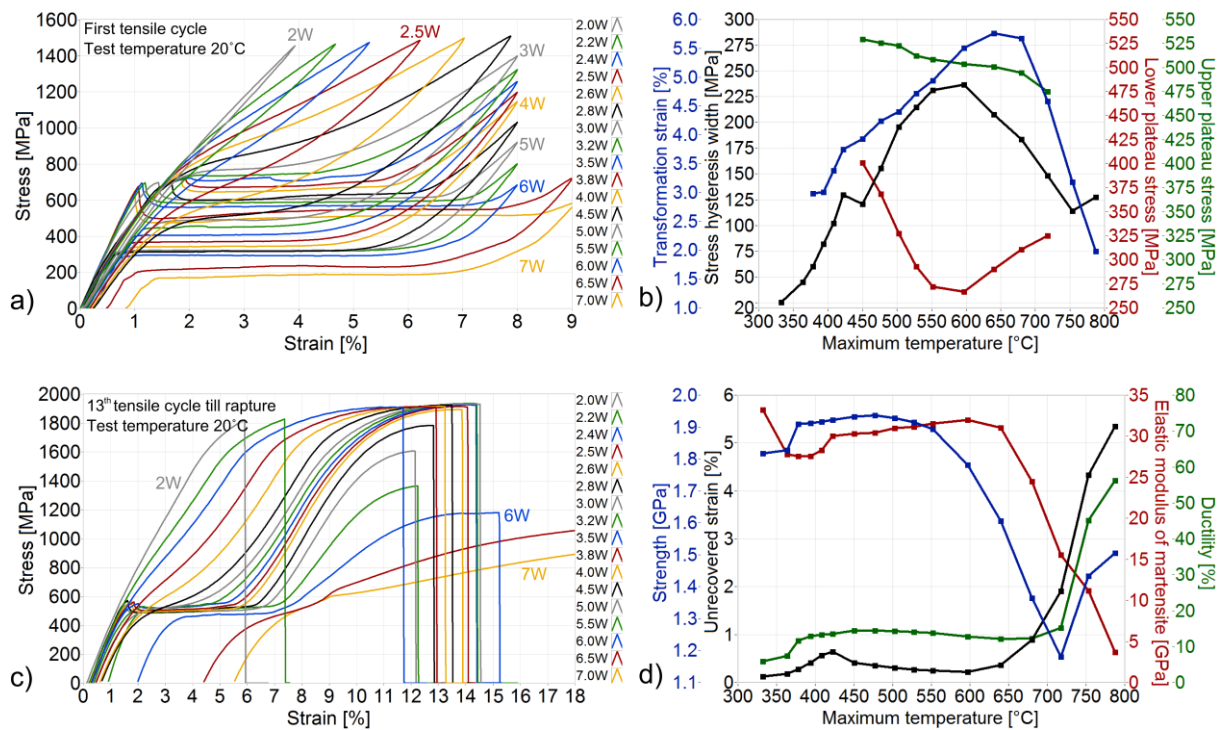
Z teoretického hlediska přináší Jouleův ohřev v oblasti technologie úpravy tenkých kovových vláken metodou FTMT–EC několik podstatných rozdílů oproti konvenčnímu způsobu úpravy v žíhacích pecích. Teplo jako primární řídicí parametr odpevňovacích procesů je dodáváno kovovému vláknu zevnitř a je možné je dodávat velmi rychle. Tím vzniká přesně opačný teplotní gradient v průřezu vlákna nežli v případě žíhání v peci, kde dochází k ohřátí nejdříve povrchu vlákna. V případě ohřevu kovového materiálu na aktivací teplotu za velmi krátkou dobu $< \text{ms}$ nedochází k vzniku teplotního gradientu ve fázi ohřevu, ale pouze při jeho ochlazování. Rychlost ohřevu není teoreticky omezená fyzikálními parametry, jako např. teplotními koeficienty přenosu tepla, ale omezeními řídicí elektroniky. Tím vzniká možnost řízeného ohřevu kovového vlákna na teploty blízké teplotám tání za čas $< 1 \text{ } \mu\text{s}$. Možný vliv gradientního ohřevu díky průchodu elektrického proudu vzorkem na úrovni krystalických poruch a hranic subzrn ($\sim 10 \text{ nm}$) není možné při velmi rychlém Jouleovém ohřevu silně nehomogenního tvářeného materiálu zcela vyloučit. Není možné ani vyloučit vliv přímých interakcí procházejících elektronů na procesy zotavení, rekrystalizace, plastické deformace. Je naopak možné potlačit difuzní změny chemického složení v důsledku precipitace či rozpouštění precipitátů pomocí volby rychlého ohřevu.



Obrázek 51 Úprava funkčních vlastností vlákna NiTi metodou FTMT-EC pomocí pulzů 2-6 W / 100 mm a 10 W / 100 mm (a-f) a superelastické funkční vlastnosti vláken dosažené touto úpravou [76].



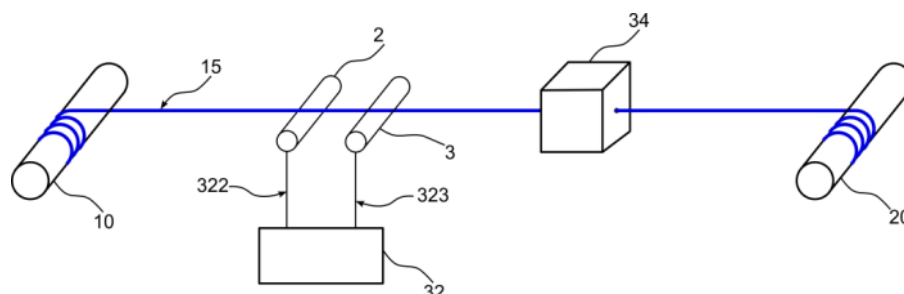
Obrázek 52 Srovnání vývoje tahového napětí a elektrického odporu vlákna NiTi během úpravy metodou FTMT-EC pulzy 2-6 W / 100 mm a 10 W / 100 mm [76].



Obrázek 53 Mechanické vlastnosti vlákna NiTi po úpravě metodou FTMT-EC pulzy 2-7 W / 100 mm [76].

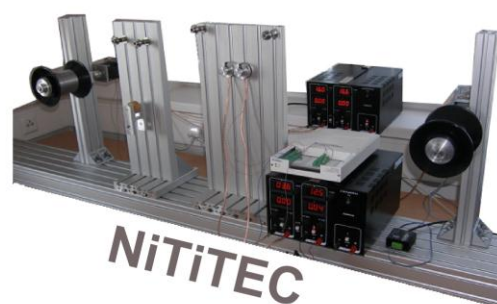
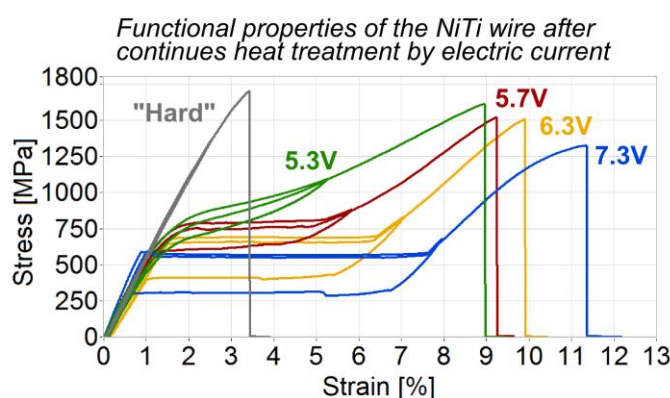
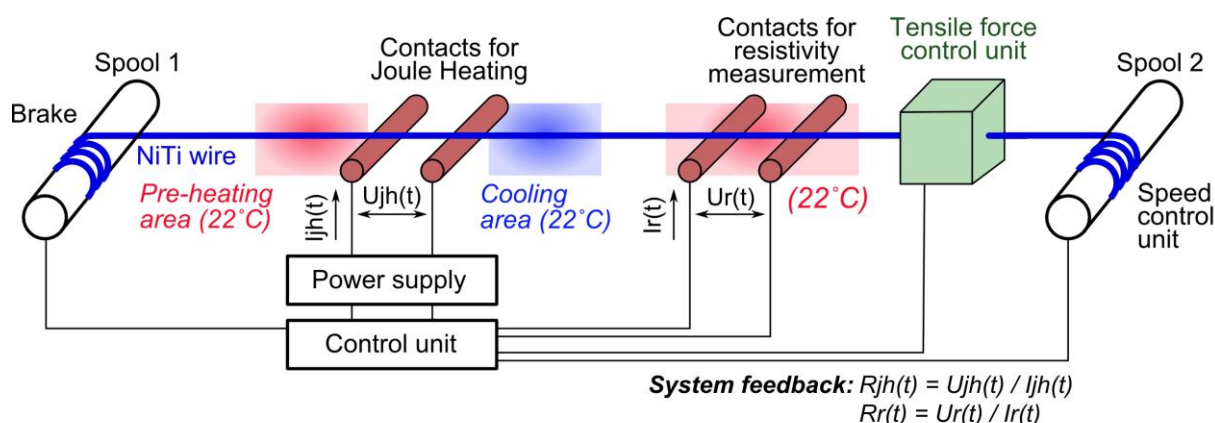
6.3 Kontinuální úprava vlastností vláken převíjených z cívky na cívku

Pro textilní účely je nutné upravovat vlákna NiTi o délce několika desítek km během převíjení z cívky na cívku. Pro tyto účely jsme vyvinuli metodu kontinuální úpravy vláken NiTi [72, 73, 74], jejíž princip je schematicky znázorněn na obr. 54 a 55.



Obrázek 54 Schéma kontinuální úpravy vláken NiTi průchodem elektrického proudu při převíjení z cívky na cívku [72, 73].

Vlákno je při převíjení řízenou rychlostí z cívky (10) na cívku (20) definovaně zahříváno průchodem elektrického proudu mezi elektricky vodivými kontakty (2, 3) napájenými ze zdroje elektrického proudu (32). Axiální mechanické napětí ve vlákně je při jeho úpravě řízené jednotkou (34).

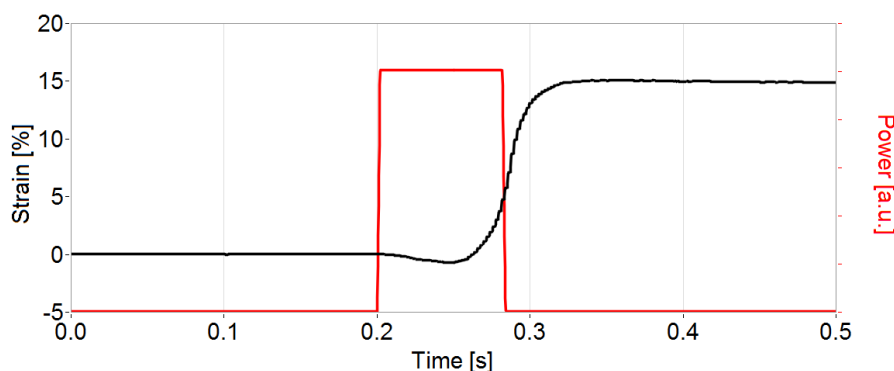


Obrázek 55 Schéma kontinuální úpravy vláken NiTi průchodem elektrického proudu při převíjení z cívky na cívku na prototypu zařízení NITITEC [74] pro textilní využití.

V patentové přihlášce [72, 73] je uvedeno několik variant metody kontinuální úpravy včetně tvarování vlákna, řízení proudu zdroje ve zpětné smyčce podle změny odporu vlákna během žíhání nebo kontroly homogenity a vlastností vlákna. V obr. 55 vpravo dole je fotografie navrženého a zkonstruovaného prototypu zařízení NITITEC [72, 73, 74] pro efektivní úpravu a kontrolu kvality

dlouhých úseků tenkých vláken NiTi metodou FTMT-EC. Zařízení se v současnosti využívá ve vývoji hybridních textilních materiálů s vlákny NiTi.

Anizotropie materiálových vlastností tenkých vláken NiTi je primárně důsledkem tváření, může však být výrazně ovlivněna finální tepelnou úpravou elektrickým proudem [kap. 8.2](#), kde zvláště u kontinuální úpravy dominuje v závislosti na velikosti použitého axiálního napětí proces dynamické rekrytalizace zodpovědný za finální základní tvar a termomechanické vlastnosti.



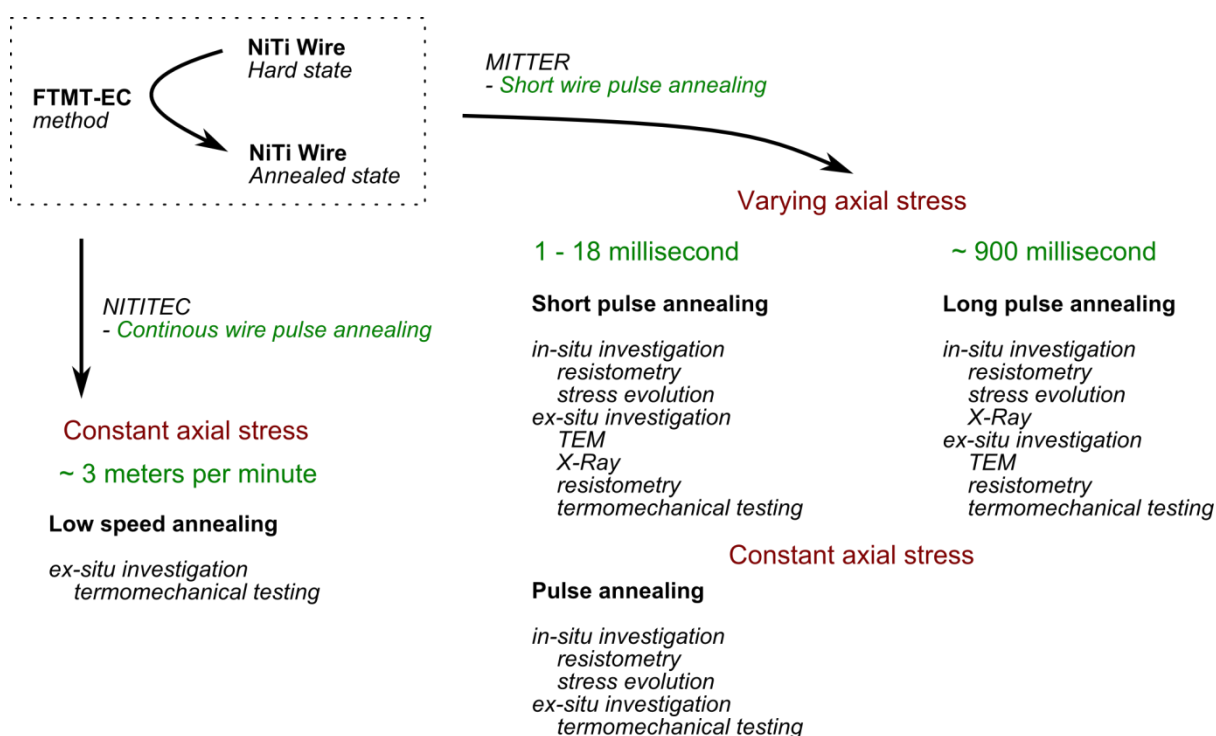
Obrázek 56 Záznam vývoje axiálního prodloužení NiTi vlákna v průběhu jeho ohřevu elektrickým pulsem zatíženého konstantním axiálním napětím 600 MPa. Je vidět že vlákno je v určitém teplotním a časovém okénku deformovatelné 15 % velkou deformační rychlostí 750 %·s⁻¹ bez zřejmého ovlivnění jeho funkčních vlastností.

Tento proces řízené dynamické rekrytalizace za podmínek jednoosého zatížení pravděpodobně vede k vzniku anizotropie materiálových vlastností a to zvláště u vyšších hodnot axiální napjatosti, která umožňuje dosahovat extrémně vysokých hodnot deformace > 25 % v časech řádu milisekund při zachování vzniku bezdislokační mikrostruktury požadovaných vlastností. Na [obr. 56](#) je možné vidět záznam deformace NiTi "hard" vlákna zatíženého konstantní axiální silou 600 MPa, při jeho ohřevu relativně dlouhým pulsem (v řádu desítek milisekund) elektrického výkonu. V průběhu úpravy došlo k prodloužení vlákna o více než 10 %, což odpovídá vysoké deformační rychlosti > 300 %/s. Z principu lze dosáhnout vyšších deformačních rychlostí. Dynamická rekrytalizace při takto vysokých rychlostech deformace, z metalurgického hlediska velice zajímavý proces, může vést ke zcela odlišné mikrostruktuře a vlastnostem upravovaných vláken. Prvotní charakterizace základních pokusů ukazuje, že mechanismus zodpovědný za prodloužení vlákna neovlivňuje primárně jeho termomechanické vlastnosti a nabízí tím úžasnou možnost výroby tvarově složitých SMA mechanických dílů s homogenně rozloženými funkčními vlastnostmi.

7 Základní experimenty provedené v rámci charakterizace procesu termomechanické úpravy vláken NiTi metodou FTMT-EC

Metoda FTMT-EC pro termomechanickou úpravu struktury a funkčních vlastností vláken NiTi je založená na pulsním elektrickém ohřevu vlákna, kdy mikrostruktura konvenčně ve stavu "hard" (bez funkčních vlastností) přechází do stavu rekrytalizovaného (s funkčními vlastnostmi), přičemž přechod mezi jednotlivými stavy má charakter kontinuální změny. Vývoj metody byl motivován dvěma základními cíli:

- charakterizovat proces termomechanické úpravy NiTi vláken tzv. "shape settingu", tj. přechod vlákna ze stavu "hard" do stavu "annealed" při nastavení funkčních vlastností a základního austenitického tvaru,
- vyvinout efektivnější (rychlejší) metodu termomechanické úpravy vláken NiTi pro textilní aplikace.



Obrázek 57 Schéma provedených významných experimentů v rámci výzkumu a zavedení metody FTMT-EC.

Pro charakterizaci mikrostrukturních změn vláken vedoucích k nastavení funkčních termomechanických vlastností byly zvoleny a realizovány základní metody uvedené v tab. 4, které byly použity pro charakterizaci vláken v sérii experimentů, kde významné z nich jsou schematicky rozepsané v diagramu na obr. 57.

Tabulka 4 Přehled použitých charakterizačních metod tenkých vláken NiTi termomechanicky upravených metodou FTMT-EC.

Resistometrie	Elektrický odpor čistě tahově namáhaného vlákna je jeho integrální charakteristickou vlastností, která je jistým způsobem úměrná mikrostrukturnímu uspořádání, může být různá pro různé fázové stavy (austenit, martensit, R-fáze) a závisí na teplotě, rozměrech a stupni deformace. Elektrický odpor vlákna lze měřit s určitou přesností s vysokou vzorkovací frekvencí, čímž nám poskytuje okamžitou informaci o stavu mikrostruktury i při velmi rychlých dějích.
Měření axiálního napětí	Axiální napětí čistě tahově namáhaného vlákna udává integrální informaci o mechanickém napětí v jeho průřezu. Pro homogenní mód deformace udává přímou informaci o intenzivní termodynamické veličině materiálu, avšak pro lokalizovaný deformační mód "shearband" je nutné pro správnou interpretaci závislosti brát zřetel na lokální nehomogenitu vlastností v průřezu vlákna. Axiální napětí vlákna lze rovněž technicky měřit velmi rychle, čímž nám poskytuje okamžitou informaci o probíhajícím termodynamickém procesu majícím vliv na délku vzorku.
Vysokoenergetická rentgenová difrakce synchrotronového záření, (ESRF, Grenoble, Francie)	Rentgenová difrakce přináší strukturní informaci o přítomnosti jednotlivých fází, vnitřních a vnějších napětích a charakteru atomárního uspořádání (krystalické, amorfní,...). Vysokoenergetické synchrotronové rentgenové záření spolu s detektory nové generace dovolují jednak proměřovat kovové vzorky nezanedbatelných rozměrů v celém jejich objemu, dále vynikající časové rozlišení, což umožňuje sledování rychlých dynamických procesů a dále prostorové rozlišení, tedy lokalizované snímání atomárního uspořádání v řádu mikrometrů.
Transmisní elektronová mikroskopie TEM, HR-TEM, SADP (EMAT, Antwerpy, Belgie)	Transmisní elektronová mikroskopie poskytuje velmi důležitou informaci o charakteru mikrostrukturního a atomárního uspořádání materiálu. Dovoluje jednak přímo určit základní charakteristické informace, jako je např. detekce strukturních fází, hustota poruch, velikost a tvar zrn a dále především za využití HR-TEM a SADP podrobně charakterizovat mikrostrukturní detaily v nanostrukturovaných vláknech s oblastmi velikosti řádově 10 nm.

Zvolený postup charakterizace se skládal z následujících experimentálních kroků:

Charakterizace výchozího vlákna ve stavu "hard"

[28] Kap. 3.2, Obr. 3, 4; [36] Obr. 1, 5, 6, 9, 10; [80] Obr. 1, 5

Charakterizace mikrostruktury hard vlákna prokázala složení ve stavu směsi fáze austenitické B2, martensitické B19' a amorfni. Silně deformačně rozbitá austenitická fáze má ve struktuře majoritní zastoupení oproti zbytkové martensitické fázi, která může za pokojové teploty existovat v materiálu jen díky značnému vnitřnímu pnutí, které bylo jednoznačně identifikováno. Podrobná analýza mikrostruktury "hard" vlákna pomoci HR-TEM a SADP prokázala výskyt plně amorfních pásů.

Pulsní žíhání krátkého úseku vlákna při fixní deformaci a proměnném axiálním napětí

Tento typ experimentální studie byl navržen s cílem na porozumění mikrostrukturních změn vlákna v průběhu jeho pulsního ohřevu elektrickým proudem a dále pro porozumění vztahu funkčních vlastností vlákna a dosažené mikrostruktury. Přímé sledování relativně rychlých dynamických změn mikrostruktury umožňuje při využití třetí generace vysokoenergetických zdrojů rentgenového synchrotronového záření difrakce. Funkční mechanické chování vláken lze popsat a charakterizovat pomocí výsledků komplexních termomechanických zkoušek [37].

Zařízení MITTER bylo instalováno v ESRF na kanálu s označením ID11 v roce 2007. NiTi vlákno bylo umístěné v tahovém zařízení MITTER ve vertikální poloze takovým způsobem, aby svazek rentgenového záření procházel přibližně jeho středem. Detektorem difraktovaného záření byla 2D FReLon kamera [82], jenž byla plně synchronizována s deformačním strojem MITTER (k časové informaci o změně el. odporu a axiálního napětí v průběhu pulsní termomechanické úpravy vlákna, byla sekvenčně přiřazená informace o stavu mikrostruktury vlákna) a umožňovala relativně rychlé čtení (100 Hz) požadovaného výseku difrakčních dat. Jednotlivé vzorky "hard" vláken pak byly pulsně žíhány po aktivní dobu cca 900 ms různými elektrickými výkony. V průběhu pulsních ohřevů jednotlivých vláken, byla jejich mikrostruktura vždy snímkována za pomoci difrakce fokusovaného $150\text{ }\mu\text{m} \times 150\text{ }\mu\text{m}$ vysokoenergetického 45 keV rentgenového záření. Jednotlivá vlákna byla vždy po pulsním ohřevu termomechanicky testována deseti superelastickými cykly do 8 % deformace, pro identifikaci mechanických a funkčních vlastností dosažené mikrostruktury. Podrobná analýza funkčních mechanických vlastností vláken žíhaných daným typem pulsního žíhání, byla provedena později v laboratoři na zařízení MITTER.

Jedním z hlavních výsledků experimentů je charakterizace jednotlivých odpevňovacích pochodů (zpětná martensitická transformace, relaxace reziduálních napětí, polygonizace, krystalizace amorfních pásů, rekystalizace a růst zrn) probíhajících ve vlákne v průběhu jeho pulsního ohřevu v rozsahu teplot $20\text{ }^{\circ}\text{C} - 700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Podrobný popis difrakčních experimentů a výsledků s následnou analýzou lze nalézt v přiloženém článku Acta Materialia [80]. Podrobná analýza funkčních mechanických vlastností vláken žíhaných daným typem pulsního žíhání [76] primárně rozdělily funkční chování vlákna na čtyři oblasti: **a)** oblast s homogenním modelem transformace (obr. 53 $P < 3,25\text{ W}$), **b)** oblast s lokalizovaným ("shearband") modelem transformace (obr. 53 $3,25\text{ W} < P < 5\text{ W}$), **c)** oblast s lokalizovaným ("shearband") modelem transformace vykazující příznačnou nevratnou deformaci (obr. 53 $5\text{ W} < P < 6\text{ W}$), **d)** oblast s lokalizovaným ("shearband") modelem transformace vykazující značnou nevratnou deformaci a anomální tažnost $> 45\%$ (obr. 53 $P > 6\text{ W}$).

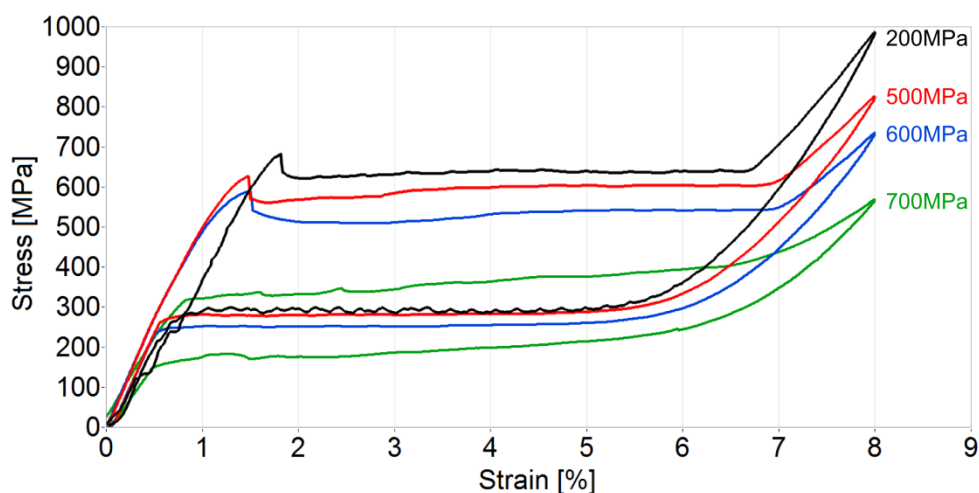
Pulsní žíhání krátkého úseku vlákna při definovaném axiálním napětí

Tento typ experimentální studie byl navržen s cílem na porozumění vlivu velikosti axiálního napětí v průběhu pulsního ohřevu vlákna na jeho výsledné vlastnosti.

Série prvotních experimentů byla provedena na zařízení MITTER, jež bylo doplněno o elastický člen, který byl v sériovém zapojení s vláknem a umožňoval definovanou kontrolu axiálního napětí. Vlákno se během úpravy při vyšších napětích prodlužovalo.

Základní analýza dat prokázala v prvním přiblížení relativně malý vliv přiloženého axiálního napětí v překvapivě širokém intervalu $0 - 900\text{ MPa}$ na výsledný charakter superelastického chování vláken, nicméně trend snižování hystereze a transformačního napětí horního platu se zvyšujícím se axiálním

napětím je jasně patrný, viz [obr. 58](#). Detailní vysvětlení a porozumění vlivu axiálního napětí na výsledný "shape setting" vyžaduje komplexnější náhled na in-situ dynamický záznam dat a studium těchto mikrostruktur pomocí difrakce a transmisní elektronové mikroskopie. Podrobnosti budou popsány v připravované publikaci [[Pilch_SITTNER ; Fast deformation processes, Acta Materialia](#)]. Experimenty však poukázaly na velmi pozoruhodnou vlastnost, nadstandardní snadnou deformovatelnost vláken v průběhu pulsního ohřevu, viz [obr. 56](#).



Obrázek 58 Superelastická odezva vláken NiTi termomechanicky upravených pulsem elektrického výkonu ($t_2 \sim \text{ms}$) za podmínek různě velkého axiálního napětí 200, 500, 600, 700 MPa.

Sekvenčně pulsní žíhání krátkého úseku vlákna při fixní deformaci a proměnném axiálním napětí

Tento typ experimentální studie byl navržen s cílem na popsání mikrostruktur vláken v jednotlivých fázích odpevňovacích procesů "hard" vlákna aktivovaných pulsním elektrickým ohřevem. Zařízení a metody umožňující studium mikrostruktur pomocí elektronového svazku FIB, TEM, HR-TEM, SADP, byly spolu s difrakcí vysokoenergetického synchrotronového záření použity v rámci této experimentální studie.

Zařízení MITTER bylo instalováno v ESRF na kanálu s označením ID11 v roce 2007. NiTi vlákno bylo umístěné v tahovém zařízení MITTER ve vertikální poloze takovým způsobem, aby svazek rentgenového záření procházel přibližně jeho středem. Detektorem difraktovaného záření byla 2D FReLon kamera [82]. Pro pulsní žíhání vlákna byl zvolen puls o parametrech 25 ms / 125 W. Vlákno však nebylo termomechanicky upraveno jedním pulsem najednou, ale sérii pulsů o stejném výkonu 125 W, ale proměnném čase t_2 (1 ms, 2ms, 3 ms, ..., 25 ms), přičemž po každém jednotlivém pulsu byl snímán difrakční obraz mikrostruktury vlákna. Experiment byl následně zopakován k přípravě jednotlivých vzorků vlákna s různě upravenou mikrostrukturou, dle délky pulsu 1-25 ms, přičemž pro jednu časovou délku pulsu byly vždy připraveny dva vzorky, kde jeden z nich byl následně testován deseti tahovými cykly do 8 % deformace k identifikaci termomechanické superelastické odezvy. Z vláken (cyklované i necyklované) byly následně připraveny tenké fólie pomocí FIB a podrobeny detailní analýze pomocí transmisní elektronové mikroskopie.

Hlavním přínosem experimentálních výsledků je určení vztahu mezi funkčními vlastnostmi a mikrostrukturou vláken v různých fázích opevňovacích pochodů, které spolu s difrakčním obrazem atomárního uspořádání mikrostruktury a termomechanickou odezvou podávají ucelený pohled na proces finálního termomechanického zpracování vláken tzv. "shape setting". Mikrostruktura

obsahující směs polygonizovaných domén a rekrystalizovaných zrn o velikostí 20 - 50 nm, byla identifikovaná z hlediska stability funkčních vlastností jako nejideálnější pro superelasticitu. U deformovaných mikrostruktur s velikostí rekrystalizovaných zrn < 60 nm podrobná analýza neprokázala u deformovaných vláken výskyt dislokací. U deformovaných mikrostruktur s velikostí rekrystalizovaných zrn > 200 nm, byla identifikována zvýšená dislokační aktivita, korespondující s nevratnou deformací při superelastickém cyklování. Podrobný popis experimentu a výsledků s následnou analýzou lze nalézt v příloženém článku Acta Materialia [43], [80].

Pulsní žíhání kontinuálního vlákna při fixní deformaci a definovaném axiálním napětí

Tento typ experimentální studie byl navržen s cílem na ověření hlavního aplikačního cíle metody FTMT-EC, tedy využití této metody k ultrarychlé termomechanické úpravě kontinuálních vláken NiTi pro účely textilního průmyslu. Hlavní důraz byl kladen na rychlost úpravy (textilní výroba vyžaduje stovky kilometrů vláken) a možnost snadné variace funkčních vlastností vláken (např. délka transformačního platu, pevnost, tažnost, hystereze, ...).

Základní prototypové zařízení NiTiTEC bylo použito pro převíjení NiTi vlákna z cívky na cívku, přičemž vlákno přecházelo přes elektricky vodivé kontakty, viz schéma na [obr. 55](#). Úsek vlákna mezi elektricky vodivými kontakty je ohříván průchodem elektrického proudu za současného definovaného působení axiálního napětí.

Hlavním přínosem experimentálních výsledků je velmi úspěšné praktické ověření metody FTMT-EC pro ultrarychlé termomechanické zpracování kontinuálních úseků vláken NiTi. Podrobný rozbor kontinuální FTMT-EC metody lze nalézt v národní a mezinárodní patentové přihlášce [72, 73]. V grafu [obr. 55](#) jsou vykresleny superelastické mechanické odezvy termomechanický upravených vláken zařízením NiTiTEC za podmínek konstantního axiálního napětí 110,6 MPa, rychlostí převíjení vlákna 3 m / min a různého elektrického výkonu použitého pro ohřev vlákna (v tomto případě definovaného el. napětím mezi vodivými kontakty zařízení NiTiTEC). Z těchto výsledků je patrný přímý vztah mezi regulovanou veličinou (el. výkon použitý pro ohřev vlákna při jeho převíjení) a výslednými funkčními vlastnostmi upravovaného vlákna. Vztah ovlivňovaných parametrů úpravy (el. výkon a axiální napětí) k stabilitě funkčních mechanických vlastností vláken a k únavovým vlastnostem vláken nebyl podrobně testován a bude předmětem další studie.

8 Odpevňovací procesy a změny mikrostruktury při úpravě vláken NiTi

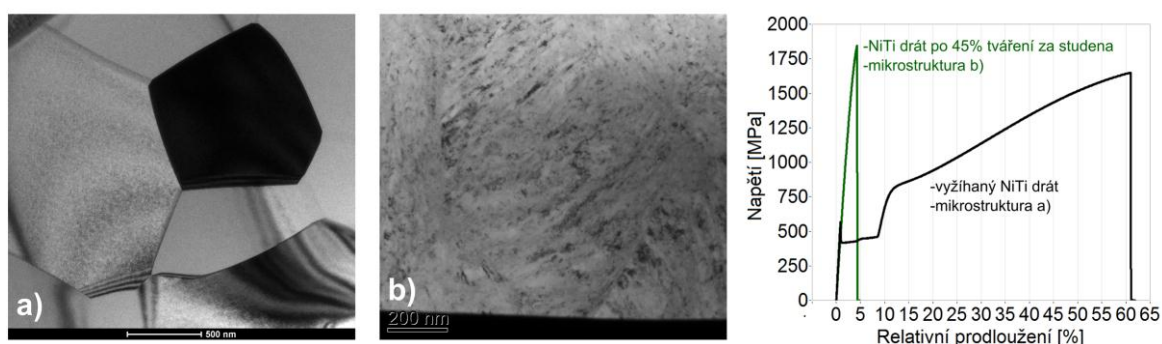
8.1 Odpevňovací procesy

Vzhledem k tomu, že polotovary slitiny NiTi (dráty, plechy, trubky) využívané v technických aplikacích jsou konvenčně připravené tvářením z odlévaných ingotů, jsou tvářením a žíháním vedoucí ke konečnému polotovaru vykazujícímu funkční termomechanické vlastnosti velmi důležitou součástí technologie NiTi. Zpevnění materiálu jeho tvářením za studena, v anglické literatuře označované pojmy „strain hardening, work hardening, cold working (CW)“, je zavedený technologický postup, při němž je kovový materiál plasticky zdeformován za teplot podstatně nižších, nežli je jeho bod tání. Plastická deformace kovovému materiálu rozbije původně uspořádanou mikrostrukturu zrn a zvýší hustotu dislokací a defektů. Takto tvářené materiály mají zvýšenou vnitřní energii. Část této zvýšené energie je uložena v materiálu v podobě deformační energie, nacházející se primárně kolem nově vzniklých dislokací v podobě tahových, tlakových a smykových napětových oblastí, které tvoří efektivní překážky pro další vznik a šíření dislokací, čímž se kovový materiál stane tvrdším a pevnějším. Cenou za zvýšení tvrdosti a pevnosti je snížení tažnosti kovového materiálu. Další vlastnosti, jako je například elektrická vodivost anebo korozní odolnost, můžou být rovněž do značné míry ovlivněny plastickou deformací kovů.

Z praktických důvodů se velmi často uvádí velikost plastické deformace kovových objektů v procentech, a lze ji spočítat dle vzorce:

$$\%CW = \left(\frac{A_0 - A_d}{A_0} \right) \cdot 100,$$

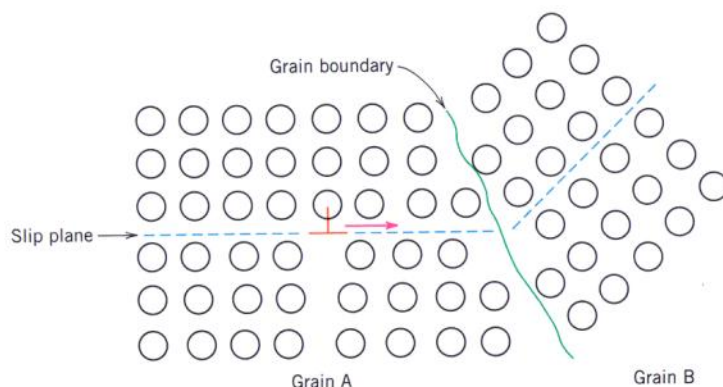
kde A_0 je obsah plochy průřezu nedeformovaného vzorku, která následně podstoupí deformaci redukcí obsahu na hodnotu A_d [4].



Obrázek 59 TEM mikrosnímky mikrostruktury Nitinolového drátu o průměru 0,1 mm s chemickým složením dle specifikace firmy FWM NiTi#1 [83]: a) vyžíhané mikrostruktury s průměrnou velikostí zrna $> 1 \mu\text{m}$ (měřítko 500 nm), b) silně zdeformované (cca. 45 % tvářením za studena) mikrostruktury vzniklé protahováním skrze diamantové očko (měřítko 200 nm). Graf zobrazuje porovnání tahových křivek do přetržení drátu s uvedenými mikrostrukturami a), b). Za zmínku stojí fakt, že počáteční *Youngův modul deformovaného drátu (mikrostruktura a) je o něco menší než Youngův modul drátu vyžíhaného (mikrostruktura b).*

Jako příklad efektivní změny vlastností kovového materiálu po jeho tváření za studena můžeme pozorovat na tenkém drátu ze slitiny Niklu a Titanu. Na [obr. 59a](#) je zobrazen TEM mikrosnímek mikrostruktury nitinolového drátu po vyžhání za teplot $> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Mikrostruktura s velikostí zrn $> 1\text{ }\mu\text{m}$ dosahuje tažnosti $> 55\%$. Naproti tomu mikrosnímek na [obr. 59b](#) zobrazuje mikrostrukturu nitinolového drátu po 45 % plastické deformaci za studena. Takto zdeformovaný drát vykazuje nanokrystalickou, částečně amorfní mikrostrukturu s pevností $> 1800\text{ MPa}$, elastickou deformací $> 4\%$ a tažností okolo 5 %.

Jedna z dalších efektivně používaných metod zpevňování polykrystalických kovových materiálů spočívá v redukci průměrné velikosti zrn. Zrna v polykrystalickém materiálu mají různou krystalografickou orientaci mřížky vzhledem k ose namáhání, jak je schematicky znázorněno na [obr. 60](#). Při plastické deformaci musí dislokace pohybující se ve skluzovém systému v zrně A při svém pohybu do zrna B překonávat bariéru v důsledku existence hranic zrn. Nesnadnost pohybu dislokace tedy narůstá s nekompatibilitou orientace jednotlivých zrn. V případě vysokoúhlových hranic zrn většinou nenastává případ, že by dislokace přecházely skrz hranici zrn, s výjimkou případů, kdy vhodné skluzové systémy na sebe na hranici vzájemně navazují. Dislokace se v takovém případě začnou u bariéry při hranici zrn hromadit („pile up“) a tím dojde k zvyšování napěťové koncentrace v blízkosti hranice zrn, která následně při překročení kritické hodnoty inicializuje vznik a šíření dislokací v sousedním zrně [4].



Obrázek 60 Shéma pohybu dislokace u hranice zrna znázorňuje, jak hranice zrna působí jako bariéra pro pokračování skluzu dislokace. Skluzové roviny na hranicích zrn jsou diskontinuální a mění svůj směr [4].

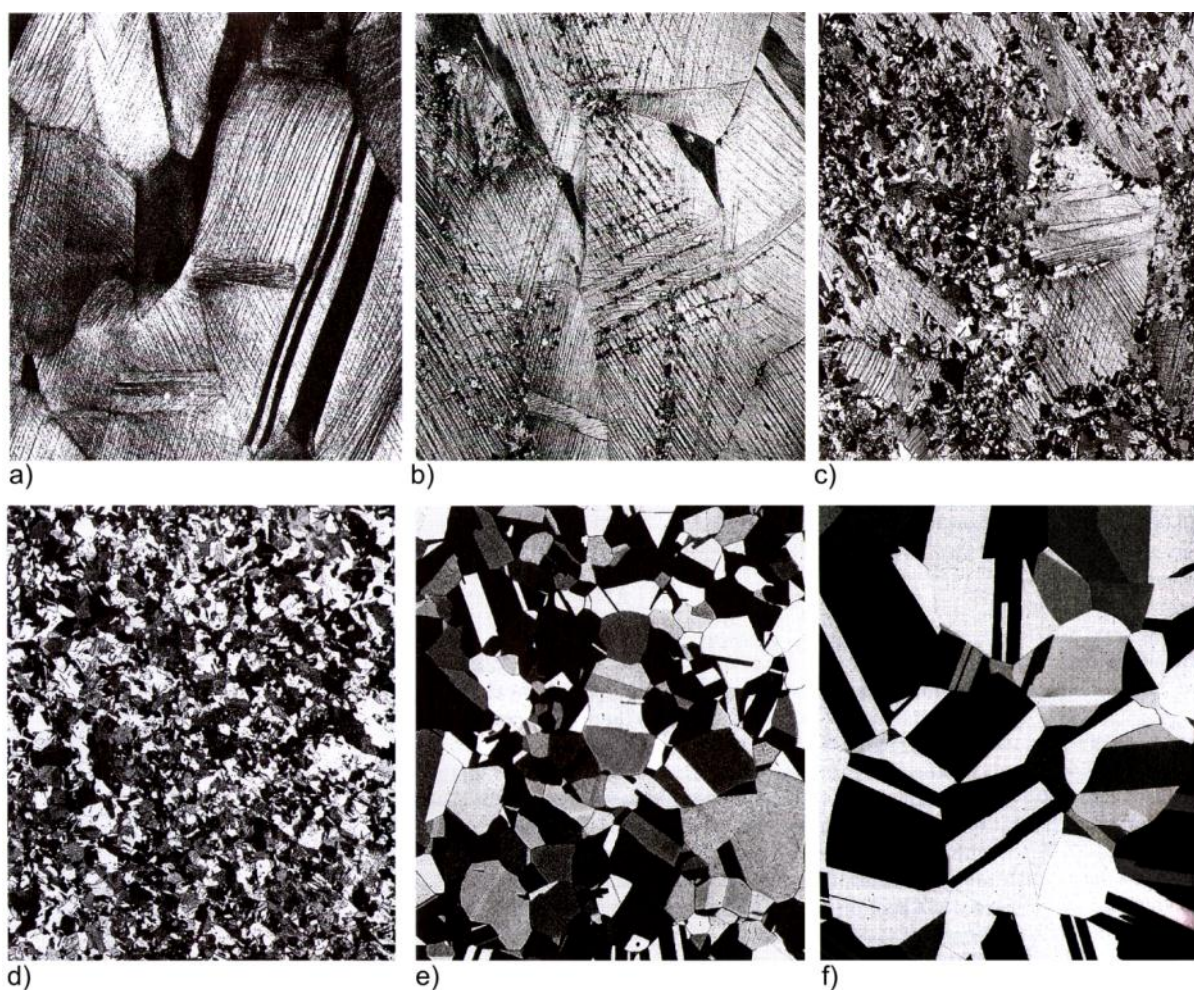
Z předchozí úvahy vyplývá, že materiál s vyšší objemovou koncentrací hranic zrn, tedy materiál s jemnějšími zrny, obsahuje více překážek pro šíření dislokací a tím se stává tvrdší a pevnější. Pro mnoho polykrystalických materiálů se mez kluzu σ_y mění s jeho průměrnou velikostí zrn d dle Hall-Petchova vztahu:

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{k_y}{\sqrt{d}},$$

kde σ_0 a k_y jsou konstanty specifické pro konkrétní materiál. Uvedená závislost zpevňování materiálu v důsledku snižování rozměru zrn většinou platí pro nižší teploty $< 0,4 T_t$ (T_t – teplota tání). Při vyšších teplotách dochází k inicializaci procesu skluzu po hranicích zrn – GBS („Grain boundary sliding“), který naopak je daleko aktivnější u malých zrn. Dále je třeba poznamenat, že se snižováním

velikosti zrn u mnoha slitin vedle zvyšování pevnosti dále zlepšuje houževnatost. Velikost zrn materiálu může být ovlivněna například volbou vyšší rychlosti ochlazování taveniny. U tvářených materiálů je velikost zrna (a tedy pevnost) výsledkem tvářecích a žíhacích postupů, při kterých je materiál plasticky zdeformován a následně vhodně tepelně úpraven. Další významnou možností zpevnění materiálu, která rovněž u slitin TiNi hraje významnou roli, je vytvrzování materiálů pomocí precipitačního zpevnění [29, 84]. Výše uvedené mechanismy zpevnění platí především pro plastickou deformaci pohybem skluzových dislokací, do jaké míry platí pro deformaci martensitickou transformací (pohybem fázových rozhraní austenit martenzit) není dodnes známo.

Zvyšování teploty za studena zdeformovaných materiálů vede k inicializaci odpevňovacích procesů, které můžeme primárně rozdělit do tří základních stádií a) zotavení, b) rekrytalizace, c) růst zrn. Řídící silou odpevňovacích procesů je plastickým procesem zvýšená vnitřní deformační energie materiálu. Odpevňovací procesy obecně vedou k plnému obnovení vlastností a mikrostruktury kovů do stavu před jejich tvářením za studena.



Obrázek 61 Mikrofotografie zobrazující různé rekrytalizační stádia a následný růst zrn za studena tvářené mosazi. (a) Struktura zrn po 33 % tváření za studena. (b) Inicializační stádium rekrytalizace po žíhání 3 s/580 °C; na snímku lze pozorovat velmi malá rekrytalizovaná zrníčka vznikající primárně v oblastech vysoké lokální napětíové koncentrace. (c) Za studená zdeformovaná zrna jsou částečně nahrazena novými rekrytalizovanými zrny 4 s/580 °C. (d) Stav kompletní rekrytalizace 8 s/580 °C. (e/f) Následný růst zrn po 15/10 min žíhání při teplotě 580/700 °C [4].

Stádium a) zotavení můžeme rozdělit na *zotavení bodových poruch* a na *zotavení dislokací*. Díky snadnější difúzi atomů s rostoucí teplotou dochází k snižování koncentrace bodových poruch ke své rovnovážné úrovni (vzájemná anihilace vakancí a intersticiálních atomů při rekombinaci na atomy v uzlových polohách, vznik dvojvakancí atd.), čímž dojde k částečnému snížení uložené deformační energie materiálu. Při zotavení bodových poruch se nemění mechanické vlastnosti, ale dochází např. k obnově měrného elektrického odporu. Další zvýšení difúze atomů nárůstem teploty umožní i bez přítomnosti vnějšího napětí aktivaci přeskupování dislokací, které buď v případě dislokačních dipólů skládajících se z dislokací opačného znaménka anihilují, anebo se ustavují do stěn, které jsou kolmé ke skluzové rovině dislokací a představují malouhlové hranice, které oddělují oblasti mřížky s nižší hustotou poruch. Stádium zotavení dislokací vedoucí ke vzniku buněk s malou misorientací nazýváme polygonizací. Polygonizace se projevuje výrazným snížením vnitřních pnutí v kovu, mírným poklesem tvrdosti, pevnosti, meze skluzu a zvýšením plastických vlastností.

Po zotavení struktury polygonizací je materiál stále ve stavu vysoké deformační energie. Místo další obnovy mikrostruktury s původní orientací krystalové mřížky začne materiál při dalším ohřevu minimalizovat svou vnitřní energii růstem nových beznapětových zrn s velmi nízkou hustotou poruch, odlišnou orientací krystalové mřížky a rovnými úseky vysokoúhlových hranic zrn. Tento proces nukleace a růstu nových zrn nazývající se rekrytalizace začíná vznikem velmi malých zárodků, která následně rostou v stabilní zrna, dokud kompletně nepohltí původní zdeformovanou strukturu. Rekrytalizací se dosáhne snížení deformační energie na původní úroveň před deformací. Následné setrvání materiálu na vyšší teplotě případně další zvýšení teploty má za následek zhrubnutí zrn, kdy některá zrna dále rostou na úkor zrn sousedních. Během rekrytalizace, kdy se především uplatňuje difúze na krátkou vzdálenost, dochází postupně k plné obnově mechanických vlastností na úroveň před deformací, materiál se tak stává měkčím, méně pevným a více tažným. Obr. 61 velice názorně dokumentuje proces rekrytalizace a zhrubnutí zrn, kde se v původně plasticky zdeformovaných mosazných zrnech a) začínají tvořit zárodky nových zrn b), které dále rostou c), až pohltní celý objem původních zdeformovaných zrn d). Při dalším setrvání na vyšší teplotě dochází k zhrubnutí zrn e), f) [4, 85-86].

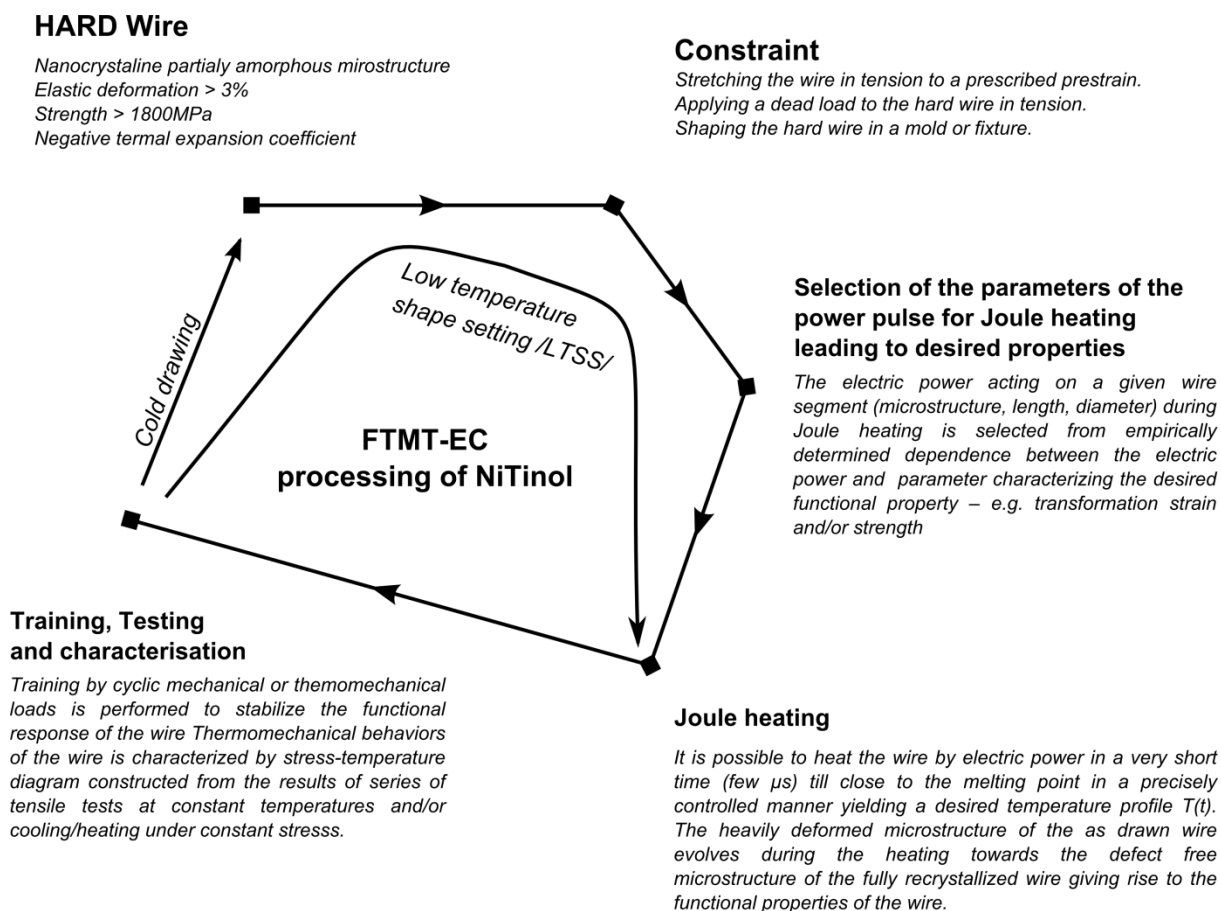
Procesy zotavení bodových poruch, polygonizace, relaxace vnitřních napětí, rekrytalizace a růst zrn probíhají při žhání polotovarů NiTi tvářených za studena. Jejich výsledkem je nastavení nejen konvenčních mechanických vlastností (pevnost, tažnost, únavové vlastnosti) ale i funkčních mechanických vlastností odvozených od martensitické transformace (transformační teploty, transformační deformace).

8.2 Studium odpevňovacích procesů v tenkých vláknech NiTi termomechanicky upravených metodou FTMT-EC

Na základě studia procesu "shape settingu" tenkých vláken NiTi za pomoci resistometrie, elektronové transmisní mikroskopie a difrakce vysokoenergetického synchrotronového rentgenového svazku, které jsou podrobně popsány v příložených pracích [28, 36, 43, 80], byly v rámci poznání a porozumění popsány jednotlivé pochody odpevňovacích procesů, vedoucí ve svém důsledku k nastavení základního austenitického tvaru a funkčních termomechanických vlastností.

Na obr. 62 je schéma procesu charakterizace termomechanického zpracování NiTi vláken metodou FTMT-EC. Vstupní vlákno se nachází ve stavu "hard" (kap. 3.3). Následuje fáze fixování požadovaného výsledného tvaru ve formě (např. pružina) anebo v případě studia procesů k definovanému zatížení

vlákna. Vlákno je následně vystaveno takovému působení výkonového elektrického pulsu s cílem definovaně upravit mikrostrukturu vlákna a tím získat požadované funkční vlastnosti. Následná fáze testování a charakterizace vlákna ověřuje dosažené požadované vlastnosti. Tento proces se může vrátit na začátek, pokud určitou technologií vlákno znovu protváříme, tedy vtiskneme mu určitý stupeň deformace za studena ("CW Cold Work"). Velmi slibný postup, označený ve schématu jako LTSS "Low Temperature Shape Setting" vychází, na rozdíl od konvenčního způsobu úpravy, z vlákna již předchozím termomechanickým zpracováním upraveného. Pak v jednom kroku je možné projít fází deformace a zotavení mikrostruktury při nastavení nového tvaru a vtisknutí nových funkčních vlastností. Navíc, technologie LTSS probíhá za nízkých teplot $< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, což je velmi důležité především pro textilní aplikace, kdy je nutné žíhat vlákna NiTi společně s textilními vlákny. Technologie LTSS je v současné době plně funkčně ověřena [72, 73], byla prezentována v rámci konference SMST2010 [32] a podrobnosti bude možné nalézt v připravované publikaci [Pilch_Sittner_LTSS_Acta Materialia].

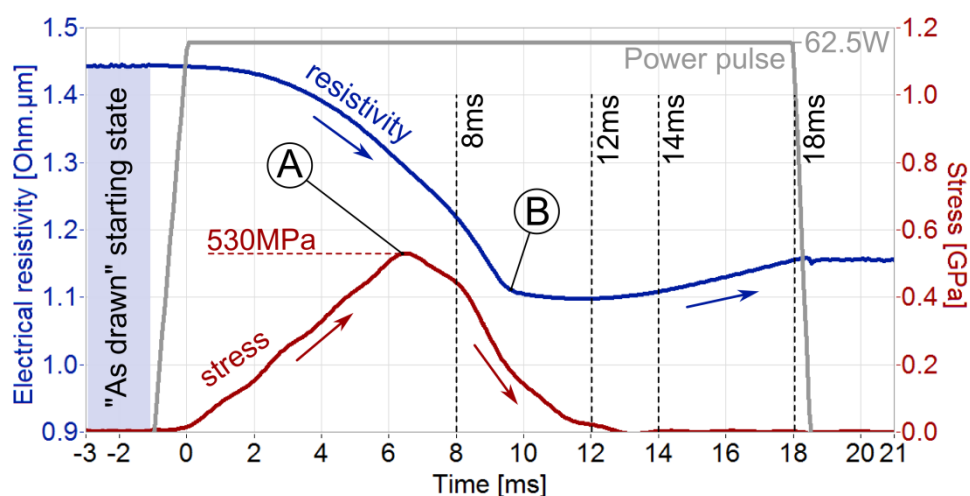


Obrázek 62 Schéma procesu charakterizace termomechanického zpracování NiTi vláken metodou FTMT-EC [32].

Jádro metody FTMT-EC spočívá v online měření odporu vlákna a jeho axiální síly v průběhu pulsního ohřevu vlákna elektrickým proudem. Na obr. 63 je zobrazen záznam průběhu odporu vlákna a axiální síly vlákna v průběhu jeho pulsního ohřevu. Vlákno v tomto případě bylo upnuto v zařízení MITTER s malým počátečním axiálním napětím 5 MPa a následně byla délka vlákna zafixována. Výkonový puls (Power pulse – šedá barva) dosahoval reálného výkonu 62.5 W v průběhu 18 ms . Elektrický odpor kontinuálně klesá až do hodnoty délky pulsu 10 ms (bod B), avšak v průběhu poklesu je možné zřetelně zaznamenat v čase 6 ms mírnou stagnaci dynamiky poklesu. Po náhlé změně dynamiky

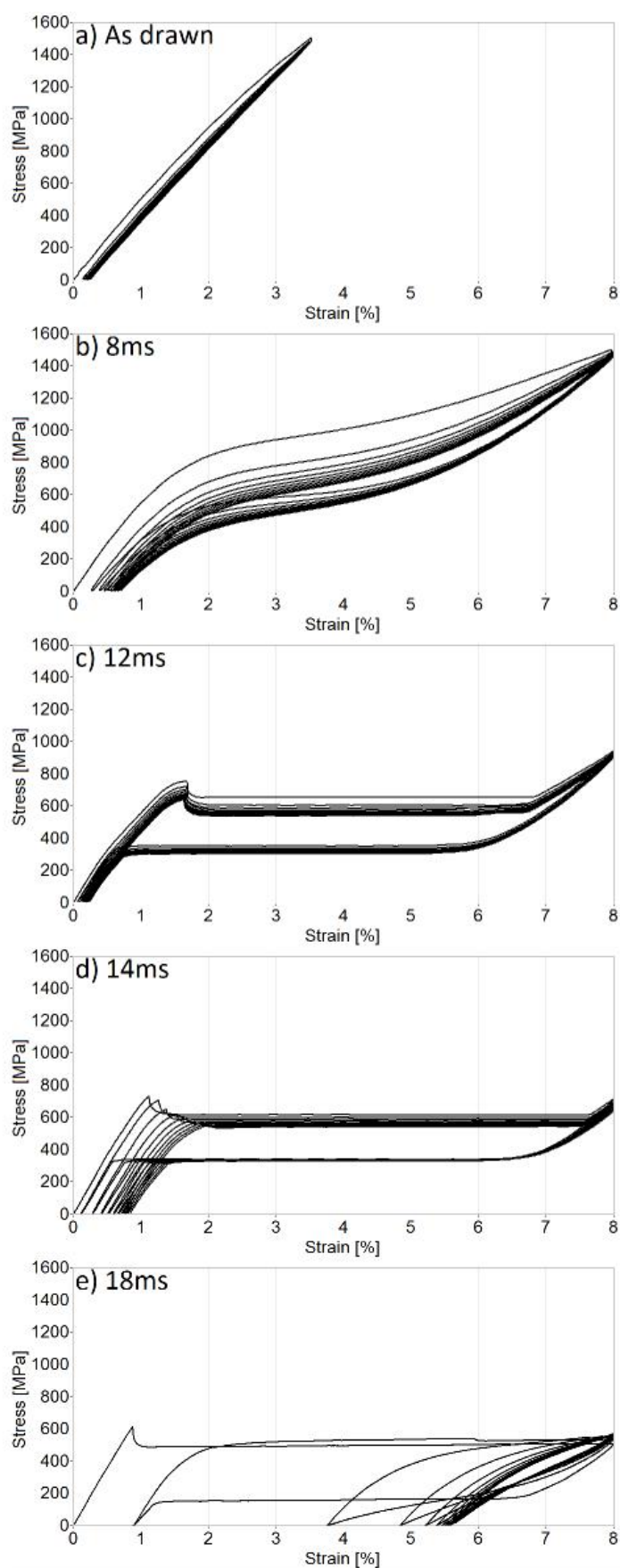
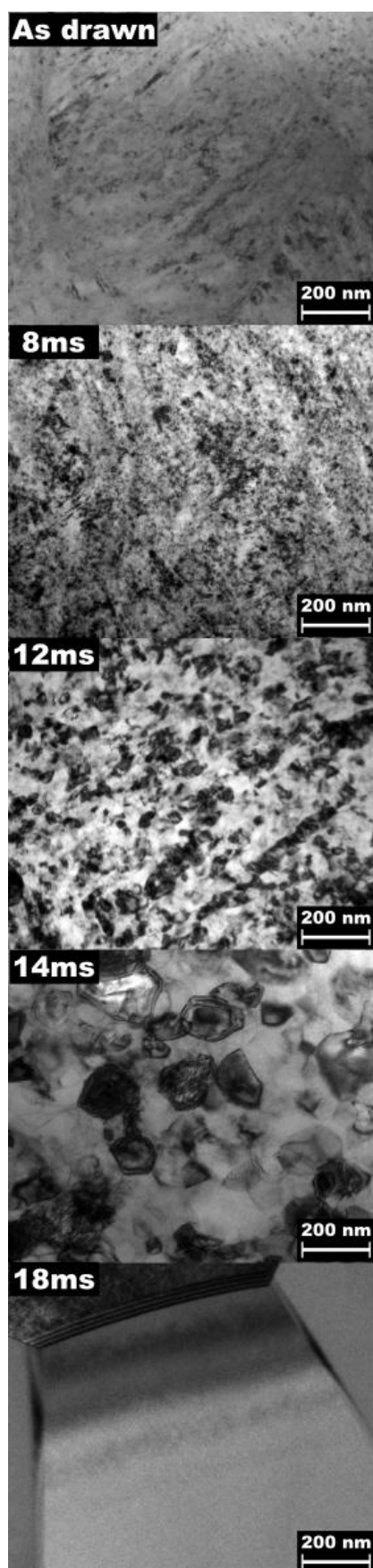
vývoje odporu v koleně (Bod B) odpor do délky pulsu 12 ms stále mírně klesá. Následná fáze zvláště od 14 ms se dá popsat lineárním nárůstem odporu.

Je nutné si uvědomit, že dynamická změna odporu je závislá jak na změně mikrostruktury, tak na změně teploty. Tím se nabízí možnost oddělení závislosti odporu na teplotě a na strukturních změnách vlákna. Tento postup však předpokládá znalost teplotní závislosti odporu vlákna v různých fázích svého odpevnění, která, jak se z prvotních experimentů ukazuje, není triviální. Proto v následujícím textu bude změna elektrického odporu diskutována jako komplexní závislost. Jelikož dynamika změny odporu vlákna má specificky dobře rozpoznatelný charakter, je možné okamžitou hodnotu odporu vlákna využít jako ukazatele o okamžitém stavu mikrostruktury a k ní vztaženým funkčním vlastnostem. Axiální napětí vlákna roste lineárně do doby trvání pulsu 6 ms, kde se nárůst zastaví a začne klesat. V čase mezi 12 – 14 ms klesne axiální napětí na nulu. Je však nutné znovu poznamenat, že axiální napětí vlákna je rovněž podstatně ovlivněné teplotní roztažností vlákna.



Obrázek 63 Průběh axiálního napětí a odporu NiTi hard vlákna v průběhu jeho termomechanické úpravy pulsem elektrického výkonu o parametrech P_{high} 62,5 W a t_2 18 ms.

Tepelná úprava metodou FTMT-EC má tu nesmírnou výhodu, že elektrický puls, který zahřívá vlákno, je možné kdykoli vypnout a v případě tenkého vlákna, kde odvod tepla je velice rychlý, tak vzniklou mikrostrukturu zamrazit. Tím se nabízí základní možnost charakterizace vlákna, tedy zjištění termomechanické odezvy vlákna v různé fázi odpevnění jeho silně zdeformované "hard" mikrostruktury a pro získání představy o charakteru mikrostruktury studovat vlákna za pomoci TEM viz obr. 64.



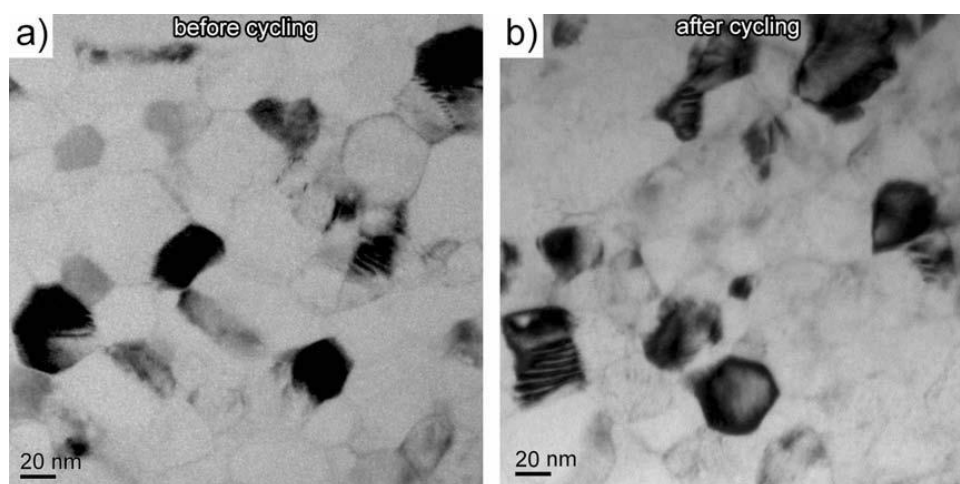
Obrázek 64 Mikrostruktura a funkční vlastnosti superelastických vláken NiTi žíhaných krátkými elektrickými pulzy [32].

Analýza dosažených výsledků vedla k popsání jednotlivých fází odpevňovacích procesů při pulsní termomechanické úpravě vláken NiTi ve stavu "hard":

Délka trvání pulsů t_2	Typ odpevňovacích procesů	Indikace
< 6 ms	<ul style="list-style-type: none"> - mizení bodových defektů - anihilace dislokačních dipólů - přeskupování dislokací (Polygonizace) 	<ul style="list-style-type: none"> - klesající odpor vlákna indikuje snižování poruch krystalové mříže. - narůstající napětí je důsledkem zkracování vlákna. Vláknko ve stavu hard, tedy po závěrečném tažení přes diamantové očko za studena, je delší díky vzniklým vnitřním napětím, které drží původní zrna protažená ve směru tažení. Struktura hard vlákna vykazuje určitý objem zbytkového martensitu. Procesy zpětné transformace martensitu a odstraňování vnitřních pnutí doprovázené mizením dislokačních dipólů a polygonizací zotavují původní mikrostrukturu, což ve svém důsledku vede ke zkracování vlákna.
~ 7 ms	- nukleace rekrytalizačních zrn	<ul style="list-style-type: none"> - zrychlení poklesu odporu indikuje vznik nového procesu – rekrytalizace, který mnohem výrazněji snižuje hustotu defektů mikrostruktury, při které jsou původní zdeformovaná a polygonizovaná zrna nahrazena nově vzniklými zárodky bezdislokačních zrn. - snižující se axiální napětí je důsledkem teplotní roztažnosti a indikuje deformační proces vedoucí k prodloužení vlákna - dynamická rekrytalizace pod napětím.
7 ~ 12 ms	- masivní rekrytalizace	<ul style="list-style-type: none"> - pokračující pád odporu v důsledku rekrytalizace je v čase 10 ms prudce zastaven. Tak náhlý zvrát ve vývoji odporu však nebyl přímo potvrzen In-situ difrakční studií (kap. 8.2.2), i když přímo koresponduje s vymizením vnitřních napěťových polí mikrostruktury. Možné vysvětlení prudkého zastavení poklesu odporu může být v masivním spojení nově vzniklých bezdislokačních zrn, mezi nimiž se stále nachází značné množství částí původních polygonizovaných zrn. - axiální napětí klesá na nulovou hodnotu v důsledku teplotní roztažnosti vlákna.
> 12 ms	- růst rekrytalizačních zrn	<ul style="list-style-type: none"> - výsledky studia TEM mikrostruktur (kap. 8.2.1) přímo dokládají masivní nárůst velikosti nově vzniklých rekrytalizovaných zrn. - elektrický odpor ve fázi růstu zrn stále mírně klesá v důsledku snižování objemového množství hranic zrn. - počet zrn na 100 μm se snížil z 2000 u 12 ms pulsu na 100 u 18 ms pulsu.

8.2.1 Studium mikrostruktur v žíhaných a deformovaných vláknech NiTi pomocí TEM

Součástí vývoje metody FTMT-EC byl podrobný výzkum nanozrnných mikrostruktur pozorovaných v upravených vláknech superelastické slitiny NiTi pomocí transmisní elektronové mikroskopie. Pozorování v transmisním mikroskopu prováděl v rámci své dizertační práce R. Delville pracující v EMAT na Univerzitě v Antverpách, přípravu experimentů, úpravy vláken, in-situ měření elektrického odporu a termomechanické zkoušky jsem prováděl já, interpretace výsledků a příprava publikací [28, 36, 43] byla provedena ve spolupráci členů skupiny. Jedním z hlavních výsledků této práce je pochopení a popis vztahu mezi nanozrnnou mikrostrukturou a funkčními mechanickými vlastnostmi upravených NiTi vláken [43], zejména pak zjištění že optimální funkční vlastnosti vykazují vlákna s polygonizovanou/částečně rekrystalizovanou mikrostrukturou s velikostí rekrystalizovaných zrn a polygonizovaných buněk 20-50 nm. Tato struktura a vlastnosti jsou ukázány v obr. 66e. Z aplikačního hlediska je zásadní metodika popisující jak lze této mikrostruktury a od ní odvozených funkčních vlastností vláken dosáhnout pomocí FTMT-EC úpravy viz kap. 8.2.

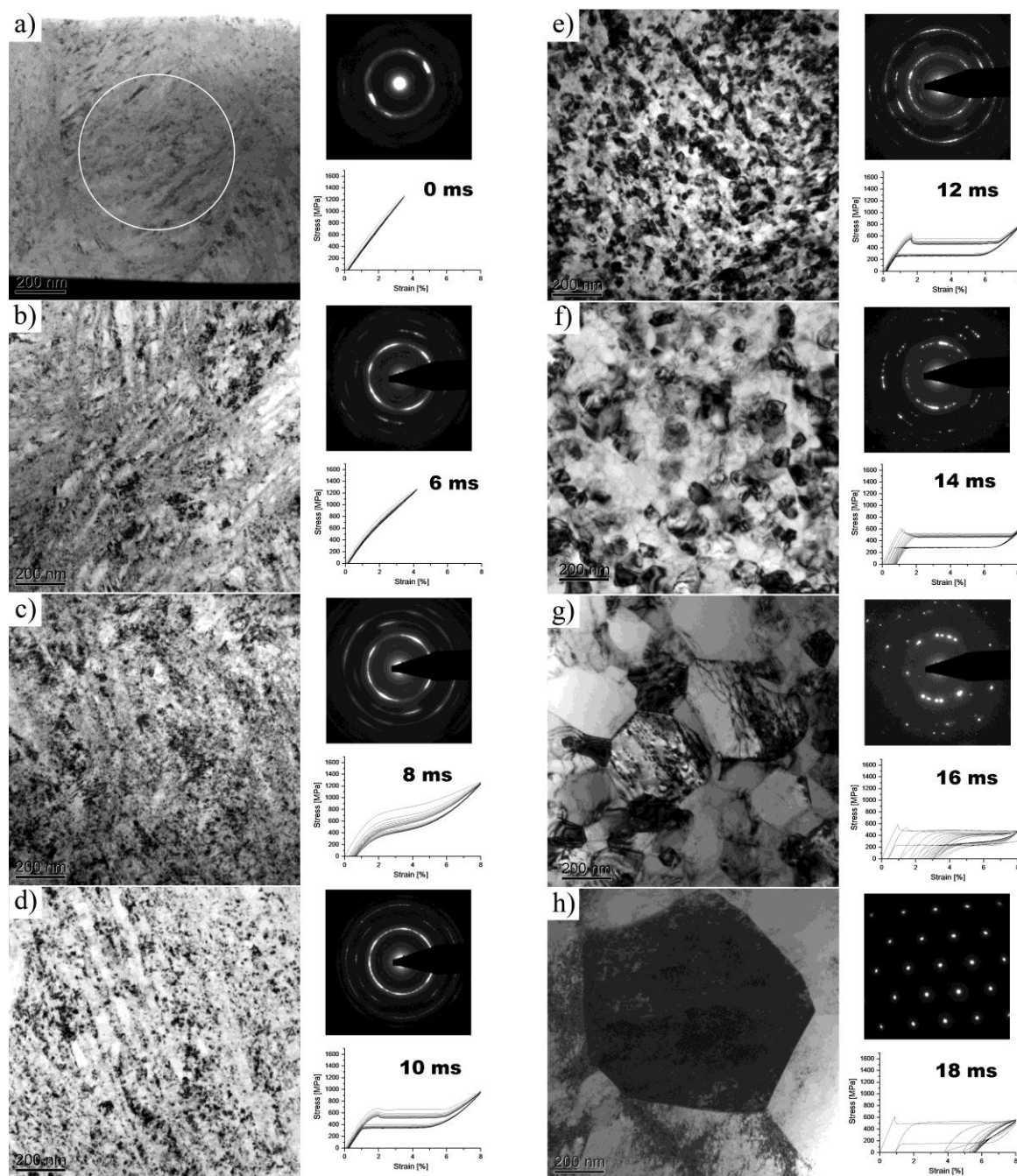


Obrázek 65 Nanokrystalická mikrostruktura žíhaného drátu el. pulsem s parametry 125 W/12 ms před (a) a po (b) superelastickém cyklování. Podrobná analýza neprokázala evidentní výskyt deformace mikrostruktury mechanismem dislokačního skluzu.

Pro charakterizaci nanozrnné struktury byla klíčová fáze přípravy TEM vzorků za pomoci zařízení FIB. Z důvodu zamezení překryvu několika zrn, jež by způsobilo zásadní zkreslení kontrastu a misinterpretaci získaných informací, bylo nutné připravit velmi tenké folie, pokud možno tenčí než je průměrná velikost zrn. Přestože konečná tloušťka studované folie byla 20 nm, je možné na kontrastních mikrosnímcích TEM mikrostruktury žíhání 125 W/12 ms (průměrná velikost zrn 50 nm) stále vidět Moiré kontrast obr. 65 dokládající překryvy různě orientovaných zrn. Studium mikrostruktur u typu žíhání pod 12 ms za pomoci TEM, kde průměrná velikost zrn se pohybuje pod 20 nm, byla z technického důvodu téměř nemožná.

Základní výsledky studia mikrostruktur tenkých vláken NiTi připravených metodou FTMT-EC jsou uvedeny v obr. 66. Na obrázku jsou zobrazeny snímky mikrostruktur odpovídající žíháním „hard“ NiTi vlákna pulsy elektrického výkonu s parametry 125 W/1-18 ms a superelastická odezva odpovídající daným mikrostrukturám.

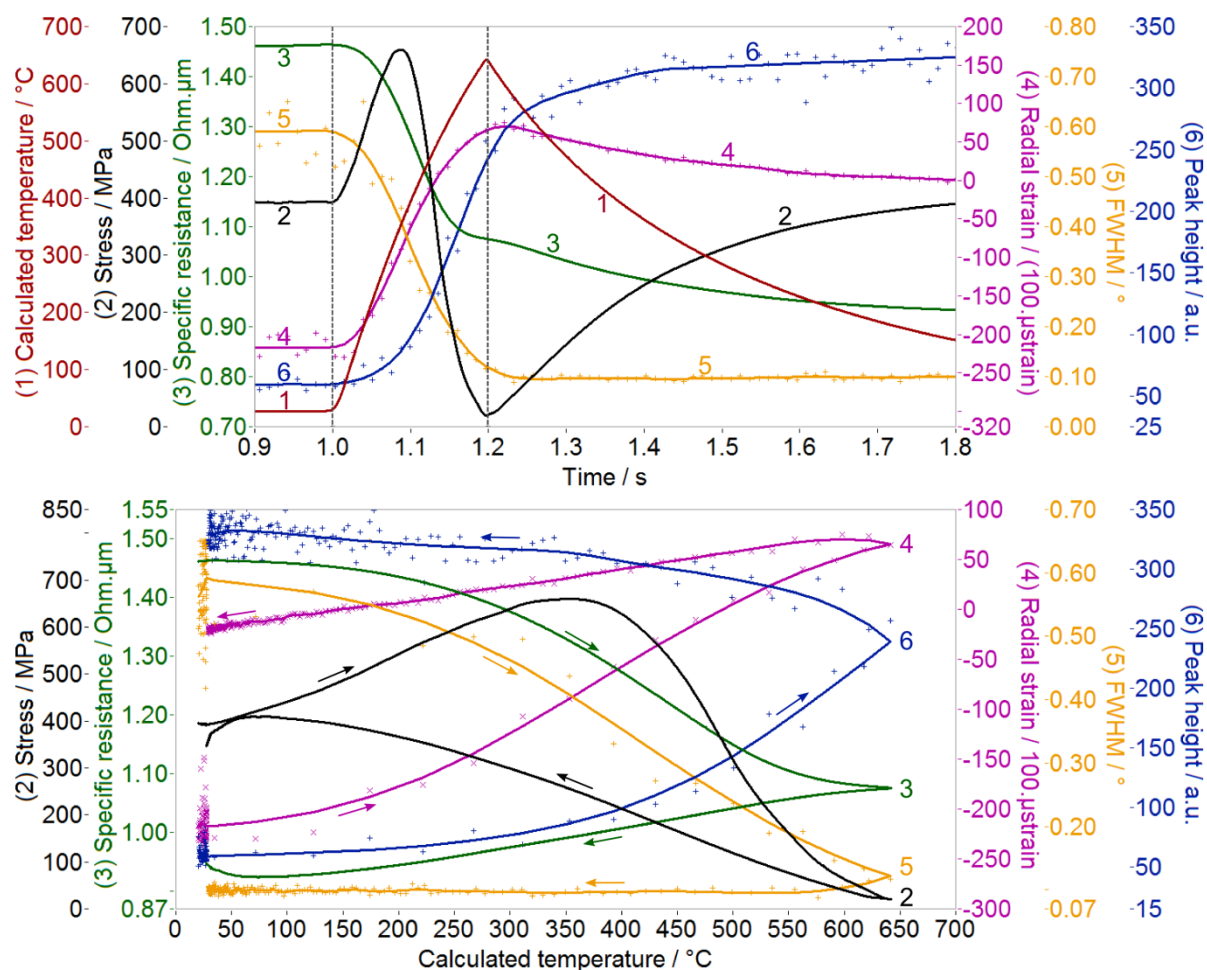
Pomocí studia mikrostruktur a změn elektrického odporu ve vláknech během cyklické tahové deformace [28] bylo dále zjištěno, že napětově indukovaná martensitická transformace snadno probíhá v nanozrnné mikrostruktuře vlákna žíhaného pulsem 125 W/12 ms, avšak procesy plastické deformace jsou silně potlačeny. To je příčinou stabilní superelastické odezvy při cyklickém tahovém namáhání. V případě mikrostruktur připravených jinými pulsy (obr. 66) toto není zcela pravda, dislokační struktury pozorované v obr. 66 g, h, vznikly během cyklické tahové deformace vlákna po tepelné úpravě. Díky těmto poznatkům je možné pomocí metody FTMT-EC optimalizovat nejen funkční, ale pravděpodobně i únavové vlastnosti vláken NiTi.



Obrázek 66 Vztah mezi mikrostrukturou a funkčními vlastnostmi vláken NiTi upravenými metodou FTMT-EC pomocí pulzů 125 W / 100 mm za 0-18 ms [43].

8.2.2 Studium odpevňovacích procesů při nekonvenční tepelné úpravě za studena deformovaných tenkých vláken NiTi pomocí rentgenové difrakce

Souběžně se studiem úpravy mikrostruktury a funkčních vlastností tenkých vláken NiTi tepelně upravených pomocí Jouleovského ohřevu a následně deformovaných v cyklickém tahu byl prováděn podrobný výzkum [31, 36, 80] odpevňovacích procesů zodpovědných za vývoj mikrostruktury během úpravy metodou rentgenové difrakce v experimentech na zdroji synchrotronového záření v ESRF ve Francii. Jedná se o zcela výjimečné difrakční experimenty zaměřené na studium odpevňovacích procesů v průběhu velmi rychlého ohřevu (doba ohřevu několik ms).



Obrázek 67 Sjedenocené záznamy měřených a počítaných veličin v průběhu žhání NiTi vlákna výkonovým elektrickým pulsem ze zařízení MITTER (axiální napětí vlákna, rezistivita, počítaná teplota) a z analýzy difrakčních dat (austenitický pík odpovídající reflexi {110}) z experimentu na ID11 v ESRF Grenoble (radiální deformace, šířka píku, výška píku).

Byly provedené jednak ex-situ difrakční experimenty na difraktometrech ID11[36] a ID31[31] po tepelné úpravě krátkými sekvenčními pulsy elektrického výkonu a jednak *in-situ* experimenty [80] ve kterých byla rentgenová spektra načítána kontinuálně během rychlého ohřevu s časovým rozlišením 10 ms pomocí speciálních úprav 2D detektoru rentgenového záření FReLon. Má úloha v tomto skupinovém výzkumu (významně se podílel B. Malard pracující jako postdoktorand v FZÚ AVČR a později v SIMAP Grenoble a Caroline Curfs z ESRF Grenoble) spočívala především v přípravě testovacího zařízení MITTER, přípravě vzorků, měření na difraktometru ID11 a interpretaci výsledků. Hlavním výsledkem jsou informace o vývoji fázového složení, vnitřních pnutí, textury a hustoty

poruch v tenkých vláknech měnící se v důsledku odpevňovacích procesů během řízeného ohřevu vláken na vysokou teplotu (cca 800°C) za doby několika milisekund.

Např. na [obr. 67](#) jsou v grafu zobrazeny výsledky jednoho typu difrakčního experimentu, kdy v průběhu žíhání výkonovým elektrickým pulsem s parametry 10 W / 180 ms byly změny mikrostruktury mimo záznam elektrického odporu a axiální síly dále snímkovány ($f_s \sim 100$ Hz) za pomoci rentgenové difrakce. Synchronizováním difrakčních dat a dat měřených deformačním strojem MITTER, bylo možné získat přímý strukturní časový ukazatel o dynamickém vývoji mikrostruktury (v tomto případě byl vyhodnocovaný austenitický pík odpovídající reflexi {110}).

Radiální deformace ("Radial strain") – jedná se o strukturní parametr, který přináší informaci o napjatosti ve vláknech. Jeho velká záporná počáteční hodnota indikuje přítomnost značných vnitřních pnutí v zrnech {011} v hard stavu vlákna, vzniklých deformací při protahování vlákna diamantovým očkem za studena. Zvyšování teploty vlákna výkonovým el. pulsem spustí odpevňovací procesy, které vedou k snižování poruch mikrostruktury a následnému přepsání původní mikrostruktury rekrytalizací. Radiální deformace dokáže velice dobře sledovat tuto dynamiku odpevňovacích procesů. V bodě, kde teplota vlákna dosáhne svého maxima (axiální napětí má nulovou hodnotu), hodnota radiální deformace nabývá kladných hodnot z důvodu teplotní roztažnosti materiálu. Po ochlazení vlákna na pokojovou teplotu hodnota radiální deformace dosahuje malé záporné hodnoty korespondující s nárůstem axiální napjatosti. Ze změny počáteční a konečné hodnoty radiální deformace je zřejmé, že v průběhu krátkého pulsního ohřevu vlákna, došlo k významným změnám ve vnitřním pnutí ve vláknech.

Šířka píku v polovině výšky ("FWHM – Full width at half maximum") – mimo jiné šířka píku reflektuje elastickou meziatomární deformační napjatost, způsobenou jednak poruchami ideální krystalové mříže (dislokace, intersticiální atomy, precipitáty,...) a dále mezizrnnými napjatostmi, jež způsobují rozostření sledované mezizrnné vzdálenosti. V průběhu krátkého pulsního ohřevu vlákna dojde k dramatické dynamické změně jak šířky, tak výšky píku.

Podrobný popis provedených experimentů je uveden v pracích [\[46, 47, 61\]](#), které jsou připojeny k této dizertační práci. Výzkum v tomto směru stále pokračuje, poslední experimenty provedené v ESRF na difraktometru ID31 v květnu 2010 v současnosti stále vyhodnocujeme.

9 Závěr

V dizertační práci jsem představil výsledky výzkumu tenkých superelastických vláken slitiny s tvarovou pamětí NiTi pro aplikace v moderních funkčních textiliích. Výzkum program byl součástí řešení Evropských projektů aplikovaného výzkumu. Zahrnoval vedle vývoje a použití nekonvenční metody tepelné úpravy a charakterizace funkčních vlastností tenkých vláken NiTi, kterými jsem se zabýval já, a které jsou hlavně obsahem této práce, i další úzce související výzkumné směry řešené ve spolupráci s dalšími pracovníky a studenty. Jedná se především o studium mikrostruktur v tvářených a mechanicky deformovaných tenkých vláknech pomocí transmisní elektronové mikroskopie, studium zotavovacích procesů během žíhání vláken elektrickým proudem pomocí difrakce synchrotronového záření a modelování termomechanických vlastností tenkých vláken a textilních struktur z vláken NiTi. Výsledky těchto navazujících výzkumů jsou uvedeny v pěti vybraných publikacích přiložených k dizertační práci, dizertační práci R. Dellvila, diplomové práci P. Kandry a dalších.

Technické a metodické výsledky práce

1. Bylo vyvinuto a zkonstruováno deformační zařízení MITTER sloužící k úpravě vlastností tenkých kovových vláken NiTi za pomoci Jouleova ohřevu a k jejich termomechanickým zkouškám v tahu.
2. Byla vyvinuta metodika termomechanických zkoušek tenkých vláken NiTi v tahu.
3. Byl vyvinut a zkonstruován deformační stroj ATTUT pro termomechanické zkoušky tenkých vláken NiTi zatěžovaných kombinovaným namáháním v tahu a krutu.
4. Bylo charakterizováno termomechanické chování tenkých superelastických vláken NiTi v tahu a kombinovaném tahu a torzi.
5. Byla vyvinuta metoda FTMT-EC pro žíhání vláken SMA elektrickým proudem a na metodu podána patentová přihláška.
6. Byl vyvinut a zkonstruován prototyp zařízení NiTiTEC pro kontinuální žíhání vláken SMA elektrickým proudem.

Vědecké výsledky práce

1. Bylo prokázáno, že pokud je charakterizace termomechanických vlastností NiTi vláken v tahu provedena experimentálně a metodicky správně, jsou termodynamické podmínky pro začátky fázových přeměn, $M \rightarrow P$ (axiální síla, teplota) totožné pro napětově i teplotně indukovanou martensitickou transformaci, jak předpovídá teoretická termodynamická analýza martensitických transformací.
2. Provedené termomechanické experimenty na tenkých superelastických vláknech NiTi namáhaných v kombinovaném tahu a krutu v teplotním intervalu -40°C až $+70^{\circ}\text{C}$ (**Příloha 1**) podrobně popisují silnou vazbu mezi tahem a torzí spojenou s deformačním mechanismem v namáhaném NiTi vlákne. V tomto ohledu se kovová vlákna NiTi výrazně odlišují od běžných

elastických textilních vláken i od tenkých ocelových vláken již využívaných v textilních materiálech. Vazba mezi tahem a krutem se projevuje na deformační odezvě vlákna zcela jinak, je-li deformačním mechanismem martensitická transformace při vysokých teplotách či pohyb vnitřních rozhraní v martensitické fázi při nízkých teplotách. Vlákná deformovaná při středních teplotách vykazovala nestabilitu deformační odezvy při cyklickém namáhání. Tato nestabilita (ratchetting) byla vysvětlena postupnou změnou deformačního mechanismu v cyklicky namáhaném vlákně. Výsledky experimentů v kombinovaném tahu a torzi tvořily podstatnou část experimentálních dat pro mezinárodní benchmark modelů slitin s tvarovou pamětí organizovaný FZÚ AVČR.

3. Měření elektrického odporu v průběhu termomechanického zatěžování NiTi vláken zavedené v rámci navrhované metodiky jejich zkoušení podstatným způsobem napomáhá identifikaci fázových a deformačních změn mikrostruktury. Přítomnost R-fáze jako mezistupeň fázové přeměny je při termomechanickém testování NiTi vláken ne vždy snadno rozpoznatelná pouze ze záznamů napětí-deformace-teplota. To může velmi snadno vést k chybné interpretaci měřených výsledků. Protože R-fáze má podstatně větší měrný elektrický odpor než fáze *P*, zavedení in-situ měření elektrického odporu do metodiky zkoušení tento problém elegantně řeší. Proto byla všechna zařízení pro termomechanické zkoušky vláken NiTi vybavena in-situ měřením elektrického odporu. Zvyšování měrného odporu vlákna v důsledku plastické deformace a teploty komplikuje použití resistometrie v online režimu. Na základě znalostí závislosti elektrického odporu na teplotě a historii měření lze rovněž pomocí resistometrie při termomechanickém testování identifikovat mechanismy zodpovědné za nevratnou deformaci (zbytková R-fáze, zbytkový martensit, plastická deformace). Termomechanické testování relativně snadno plastizujících superelastických vláken připravených metodou FT-MTEC (velikost zrn ~1000 nm) prokázalo, že nevratná deformace je způsobena především plastickou deformací (dislokační skluz, případně dvojčatění austenitu při zpětné transformaci $M \rightarrow P$) a v podstatně menší míře přítomností zbytkové R-fáze a zbytkového martensitu, excitujícím ve vlákně za pokojové teploty díky vnitřním mezizrnným residuálním napětím. Přítomnost zbytkové R-fáze a zbytkového martensitu a vnitřních pnutí v deformovaném vlákně má však podstatné důsledky na tvar superelastické smyčky - změni deformační mód z lokalizované deformace (transformační plateau) na homogenní deformaci. Zbytkovou R-fázi a martensit lze snadno odstranit ohřevem vlákna na teploty cca. 120 °C a navrátit tak původní deformační mód vlákna (deformace lokalizovaná ve smykových pásech) i tvar deformační křivky. Plastickou deformaci vlákna ohřátím na teploty cca. 120 °C odstranit nelze.
4. Funkční vlastnosti vláken SMA mohou být velmi přesně nastaveny pomocí nekonvenčního krátkodobého Jouleovského ohřevu elektrickým proudem (**Patentová přihláška na metodu FTMT-EC**). Ve srovnání s konvenčním ohřevem vlákna v peci nebo lázni, tato metoda umožňuje přesné řízení nárůstu teploty a tahového napětí v rychle ohřívaném vlákně (rychlosti ohřevu ~50 000 °C/s). Proto je tímto způsobem možné řídit procesy zotavení ve vlákně a přesně nastavit požadovanou mikrostrukturu a funkční vlastnosti vláken (např. délka transformačního platu 2-8 %, pevnost 1-1,9 GPa, tažnost 4–60 % - viz body 5,6). Velmi rychlý ohřev vlákna elektrickým proudem vedoucí k požadovaným vlastnostem umožňuje efektivní

kontinuální úpravu NiTi vláken a přípravu vláken s gradientními vlastnostmi s velmi malou délkovou periodou.

5. Pomocí měření elektrického odporu během FTMT-EC úpravy, transmisní elektronové mikroskopie, ex-situ synchrotronové difrakce a termomechanických zkoušek upravených vláken (**Přílohy 2,5**) byl popsán vztah mezi mikrostrukturou (velikost zrn v oblasti desítek nanometrů, hustota poruch, vnitřní pnutí) a funkčními vlastnostmi vláken NiTi. Bylo prokázáno, že změny mikrostruktury zodpovědné za změny funkční odezvy probíhají v časech řádu milisekund. Optimálních funkčních vlastností pomocí úpravy pulsem elektrického výkonu 125W bylo dosaženo pulsem trvajícím 12ms. Takto upravené vlákno vykazuje částečně polygonizovanou/rekrytalizovanou mikrostrukturu s velikostí zrn 20-50 nm a téměř odžihaná vnitřní pnutí. Podstatné je, že napětově indukovaná martensitická transformace v takto upraveném vlákně umožní 6 % vratné deformace, při vysoké pevnosti a relativně dobré stabilitě při cyklické tahové deformaci.
6. Pomocí kombinace in-situ měření během pulsní FTMT-EC úpravy (difrakce synchrotronového záření, měření elektrického odporu a síly) (**Příloha 4**) byla charakterizována kinetika procesů zotavení a rekrytalizace v žíháném NiTi vlákně vedoucí k nastavení funkčních vlastností vlákna ohříváného řízeným pulzem elektrického výkonu. Během ohřevu jsou postupně aktivovány procesy zpětné martensitické transformace, anihilace poruch spojené s mizením vnitřních pnutí, polygonizace, krystalizace amorfního stavu, rekrytalizace a růst zrn. Skutečnost, že nový austenitický tvar a funkční vlastnosti vlákna jsou současně nastaveny během krátké doby ohřevu elektrickým proudem, byla vysvětlena působením řízeného procesu dynamické rekrytalizace, který umožní plastickou deformaci vlákna při extrémně vysokých deformačních rychlostech a současně zachování jeho nanozrnité mikrostruktury. Bylo ukázáno, že pokles elektrického odporu při ohřevu sleduje procesy vývoje mikrostruktury a funkčních vlastností vlákna. S využitím měření elektrického odporu během FTMT-EC úpravy ve zpětné smyčce je tak možné procesy zotavení zastavit v okamžiku, kdy je dosaženo požadovaných funkčních vlastností vlákna. To bylo využito pro automatické řízení elektrického výkonu dodávaného při kontinuálním žíhání vláken NiTi na zařízení NiTiTEC.
7. Analýzou krystalových poruch (dislokace a dvojčata) pozorovaných metodou TEM v cyklicky deformovaných vláknech NiTi s různou výchozí mikrostrukturou po FTMT-EC úpravě (**Příloha 3**) bylo prokázáno, že vlákna s částečně polygonizovanou/rekrytalizovanou mikrostrukturou s velikostí zrna < 200 nm jsou velmi odolná proti dislokačnímu skluzu a mají stabilní mechanické vlastnosti při cyklické tahové deformaci. Naproti tomu, při cyklické superelastické deformaci vláken s plně rekrytalizovanou mikrostrukturou s velikostí zrn nad touto hranicí, je martensitická transformace doprovázena vznikem skluzových dislokací v austenitické fázi. Dislokace byly identifikovány jako dislokace ve skluzových systémech $\{100\}/(011)$ jejichž hustota prudce roste s velikostí zrn v rozsahu 200 nm - 1000 nm. To bylo vysvětleno tím, že dislokační skluz ve vláknech NiTi s plně rekrytalizovanou mikrostrukturou doprovází pohyb martensitických rozhraní. Vzhledem k tomu, že napětí plata při superelastické deformaci vláken NiTi nezávisí na velikosti zrn v rozsahu 10 nm – 1000 nm, byl učiněn závěr, že pro superelastickou deformaci v tomto rozsahu velikosti zrn neplatí Hall-Petchův vztah. V cyklicky deformovaných vláknech s největší velikostí zrn 1000 nm byla

pozorována mechanická dvojčata ($\{1\ 1\ 4\}$ compound austenite twins). Bylo navrženo, že tato austenitická dvojčata nevznikají při zatěžování, ale až při odtížení silně plasticky deformované martensitické struktury obsahující martensitická deformační dvojčata ($\{201\}_{B19'}$ compound twins). Při absenci zbytkového martensitu v cyklicky deformované mikrostruktuře vlákna toto představuje, vedle plastické deformace dislokačním skluzem, dodatečný deformační mechanismus pro vysvětlení nevratné deformace při cyklické deformaci.

Možnosti uplatnění výsledků práce

Nejpodstatnějším technicky uplatnitelným výstupem PhD práce je alternativní metoda tepelné úpravy kovových NiTi vláken průchodem elektrického proudu, která umožňuje:

- Snížení doby úpravy z řádu minut na milisekundy (doba úpravy pod 50 mikrosekund vedoucí k nastavení funkčních vlastností byla úspěšně otestována)
- Snížení energetické náročnosti na teoretické minimum (v případě adiabatického ohřevu)
- Podstatné zmenšení technického zařízení k provádění tepelné úpravy otevírá možnost integrace zařízení např. přímo do výrobního procesu pokročilých textilií
- Přípravu vláken s definovaným gradientem funkčních vlastností s malou délkovou periodicitou < 1 cm
- Pravděpodobně přípravu vláken s odlišnými vlastnostmi v porovnání s konvenční tepelnou úpravou

Na metodu byla podána PCT patentová přihláška, byla prezentována v prestižním on-line časopise společnosti SMST ASM International a v současnosti se využívá k tepelné úpravě vláken NiTi v národním výzkumném projektu NiTiTEX.

Otevřené otázky a význam výsledků pro rozvoj v oboru SMA

Přestože se jednalo o systematický výzkum, zůstala řada zajímavých problémů nevyřešena. Pravděpodobně nejzajímavější otázkou, a to především ve vztahu k případným lékařským aplikacím, která nebyla v rámci práce zodpovězena, je vztah mezi vytvořenou mikrostrukturou vláken metodou FTMT-EC a únavovými vlastnostmi, a to jak vysokocyklová únava funkčních vlastností, tak počet cyklů do lomu. Pokud by se podařilo prokázat zlepšení únavových vlastností takto upravených vláken, mělo by to velice pozitivní důsledky pro jejich využití jak v medicíně, tak především pro aktuátorová vlákna a metoda by byla velmi pravděpodobně průmyslově využívána.

V rámci této práce byl zkonstruován a úspěšně odzkoušen prototyp zařízení NiTiTEC pro kontinuální úpravu vlastností NiTi vláken metodou FTMT-EC. Hlavní část výzkumu úpravy a charakterizace NiTi vláken metodou FTMT-EC byla prováděna na krátkých úsecích vláken zařízením MITTER, kde v průběhu úpravy byla držena konstantní délka vlákna. V průběhu této úpravy došlo především v důsledku tepelné roztažnosti vlákna k snížení axiální napjatosti na nulovou hodnotu. Zařízení NiTiTEC naproti tomu udržuje v celé fázi úpravy konstantní axiální napětí. Základní charakterizace

ukázala pozitivní vliv na cyklickou funkční únavu vláken. Vysvětlení, podle mého názoru, spočívá ve vlivu přiloženého napětí na proces dynamické rekrytalizace a následně na mikrostrukturu a texturu v kontinuálně upraveném vlákně. Pro ověření této hypotézy je však nezbytný další výzkum. Zajímavé výsledky vzhledem k stabilizaci mikrostruktury při cyklickém zatěžování by mohl rovněž přinést výzkum NiTi vláken HARD a SA upravených metodou FTMT-EC za podmínek kombinovaného namáhání.

Úprava materiálů ultrakrátkým pulsem elektrického proudu navíc otevírá nové možnosti v oblasti základního výzkumu procesů zotavení a rekrytalizace ve vztahu k přípravě kovových vláken s požadovanými vlastnostmi a mikrostrukturou. Jedná se o mikrostruktury s nanometrickými rozměry rekrytalizovaných zrn v polygonizované částečně amorfni matrici. Konvenčním žíháním v peci lze podobné mikrostruktury také připravit nikoliv však jednoduchým kontrolovaným způsobem. Z hlediska základního výzkumu zotavovacích dějů při ohřevu zůstává otevřenou otázkou, zdali vysoká hustota elektrického proudu hraje při velmi rychlé úpravě vlastností vláken majoritní nebo minoritní roli.

Ověření kvality nastavení tvaru a funkčních vlastností bylo v této práci omezeno na rovný drát. Použití metody pro nastavení složitějších struktur (shape setting) je zajímavé pro vývoj hybridních NiTi textilií, ve kterých je výhodné vlákna upravit do nového austenitického tvaru. Doposud jsme k tomuto účelu používali konvenční úpravu v peci. Použití metody FTMT-EC je v současnosti zkoumáno v rámci projektu NiTITEX.

Literatura

- [1] Olson, G. B. & Owen, W. (eds) Martensite (ASM International, Materials Park, OH, 1992)
- [2] Salje, E. K. H. Phase Transitions in Ferroelastic and Co-elastic Crystals (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1993)
- [3] K. Bhattacharya, S. Conti, G. Zanzotto, J. Zimmer, Crystal symmetry and the reversibility of martensitic transformations, *Nature* 428, 55-59 (4 March 2004)
- [4] W. D. Callister, D. G. Rethwisch, Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach, 3e, 2008, Pages , ISBN 978-0-470-12537-3
- [5] K. Otsuka, X. Ren, Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys, *Progress in Materials Science*, Volume 50, Issue 5, July 2005, Pages 511-678, ISSN 0079-6425, DOI: 10.1016/j.pmatsci.2004.10.001
- [6] K. Otsuka, C. M. Wayman, Shape Memory Materials, Cambridge University Press, 1998, ISBN 0-521-663849
- [7] M. Kohl, Shape memory microactuators, Springer Berlin Heidelberg, 2004, ISBN 3-540-20635-3
- [8] Lagoudas, D. C., Shape Memory Alloys. Modelling and Engineering Applications. Springer, Texas, USA, 2008, ISBN: 978-0-387-47684-1.
- [9] Funakubo, H.: *Shape Memory Alloys*. Gordon and Breach Science Publishers, New York et al. (1987).
- [10] T.W. Duerig, K.N. Melton, D. Stockel and C.M. Wayman, Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, Butterworth-Heinemann (1990).
- [11] M. Frémond, S. Miyazaki, Shape Memory Alloys, CSIM Courses and Lectures Notes, Springer, Berlin, 1996.
- [12] P. Wollants, J. R. Roos, L. Delaey, Thermally- and stress-induced thermoelastic martensitic transformations in the reference frame of equilibrium thermodynamics, *Progress in Materials Science*, Volume 37, Issue 3, 1993, Pages 227-288, ISSN 0079-6425, DOI: 10.1016/0079-6425(93)90005-6.
- [13] T. Waitz, W. Pranger, T. Antretter, F.D. Fischer, H.P. Karnthaler, Competing accommodation mechanisms of the martensite in nanocrystalline NiTi shape memory alloys, *Materials Science and Engineering: A*, Volumes 481-482, Proceedings of the 7th European Symposium on Martensitic Transformations, ESOMAT 2006, 25 May 2008, Pages 479-483, ISSN 0921-5093, DOI: 10.1016/j.msea.2007.03.122.
- [14] P. Sittner, D. Vokoun, G. N. Dayananda, R. Stalmans, Recovery stress generation in shape memory Ti50Ni45Cu5 thin wires, *Materials Science and Engineering A*, Volume 286, Issue 2, 15 July 2000, Pages 298-311, ISSN 0921-5093, DOI: 10.1016/S0921-5093(00)00816-9.
- [15] Heller, L; Sittner, P; Pilch, J; et al., Factors Controlling Superelastic Damping Capacity of SMAs, *Journal of Materials Engineering and Performance* Volume: 18 Issue: 5-6 Pages: 603-611 Published: 2009, DOI: 10.1007/s11665-009-9358-1
- [16] He, Y. J., Sun, Q. P., Frequency-dependent temperature evolution in NiTi shape memory alloy under cyclic loading, *SMART MATERIALS & STRUCTURES*, Volume: 19, Issue: 11, Article Number: 115014, Published: NOV 2010, DOI: 10.1088/0964-1726/19/11/115014
- [17] Jan Van Humbeeck, Non-medical applications of shape memory alloys, *Materials Science and Engineering A*, Volumes 273-275, 15 December 1999, Pages 134-148, ISSN 0921-5093, DOI: 10.1016/S0921-5093(99)00293-2.

- [18] N. B Morgan, Medical shape memory alloy applications--the market and its products, *Materials Science and Engineering A*, Volume 378, Issues 1-2, European Symposium on Martensitic Transformation and Shape-Memory, 25 July 2004, Pages 16-23, ISSN 0921-5093, DOI: 10.1016/j.msea.2003.10.326.
- [19] <http://www.ellacs.eu/product-detail.php?id=20&category=3>, Červenec 2010
- [20] K. Otsuka, K. Shimizu, On the crystallographic reversibility of martensitic transformations, *Scripta Metallurgica*, Volume 11, Issue 9, September 1977, Pages 757-760, ISSN 0036-9748, DOI: 10.1016/0036-9748(77)90071-0.
- [21] L. C. Chang, T. A. Read, Plastic Deformation and Diffusionless Phase Changes in Metals-The Gold-Cadmium Beta Phase, *AIME Transactions*, 1952, Volume 189, No. 47.
- [22] G. B. Kauffman, I. Mayo, The Story of Nitinol: The Serendipitous Discovery of the Memory Metal and Its Applications, *The Chemical Educator*, Volume 2, No. 2, June 1997, ISSN 1430-4171, DOI 10.1007/s00897970111a.
- [23] Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic technologies, Edited by A. Tuissi, M. R. Mitchell, J. S. Juan, Stresa, Italy, September 2008.
- [24] Massalski TB, Okamoto H, Subramanian PR, Kacprzak L, editors. Binary alloy phase diagrams, 2nd edition, vol. 3. Materials Park, OH: ASM International; 1990. p. 2874.
- [25] Otsuka K., Kakeshita T., Science and Technology of Shape-Memory Alloys: New Developments, *MRS Bulletin*, Volume 27, No. 2, February 2002.
- [26] S. Miyazaki, C.M. Wayman, The R-phase transition and associated shape memory mechanism in Ti-Ni single crystals, *Acta Metallurgica*, Volume 36, Issue 1, January 1988, Pages 181-192, ISSN 0001-6160, DOI: 10.1016/0001-6160(88)90037-5.
- [27] T.W. Duerig, Ni-Ti Alloys by Powder Metallurgical Methods, Proceedings of the First International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies, Asilomar Conference Center, Pacific Grove, California, USA, 1994
- [28] R. Delville, B. Malard, J. Pilch, P. Sittner, D. Schryvers, Microstructure changes during non-conventional heat treatment of thin ni-ti wires by pulsed electric current studied by transmission electron microscopy, *Acta Materialia*, 58 (2010) 4503 - 4515.
- [29] R. Pelton, J. Dicello, S. Miyazaki, Optimisation of processing and properties of medical grade Nitinol wire, *Minimally Invasive Therapy and Allied Technologies*, 1365-2931, Volume 9, Issue 2, 2000, Pages 107 - 118
- [30] <http://department.fzu.cz/ofm/>, únor 2011
- [31] <http://department.fzu.cz/ofm/nititex>, únor 2011
- [32] J. Pilch, P. Sittner, L. Heller, R. Delville, B. Malard, C. Curfs, Behind the shape setting of NiTiNol, Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic technologies, Pacific Grove, California USA, May 2010
- [33] Ludek Heller et al., Thermomechanical Characterization of Shape Memory Alloy Tubular Composite Structures, 2008, *Advances in Science and Technology*, 59, 150
- [34] AVALON, Across high-added-VALUE sectors for knowledge-based product service creation, European Commission Community Research 6th Framework Programme, <http://www.avalon-eu.org/>, 2010
- [35] L. Heller, A. Kujawa, P. Sittner, M. Landa, P. Sedlak, J. Pilch, Quasistatic and dynamical functional properties of ultra thin NiTi wires, *E-MRS2007*, *European Physical Journal: Special Topics* 158 (1), 2008, pp. 7-14

- [36] B. Malard, J. Pilch, P. Sittner, V. Gartnerova R. Delville, C. Curfs, D. Schryvers Microstructure and functional property changes in thin NiTi wires shape set by electric current – high energy X-ray and TEM investigations, *Functional Materials Letters*, Vol. 2, No. 2 (2009) , 45-54
- [37] P. Sittner, V. Novák, L. Heller, P. Sedlák, M. Landa, J.V. Humbeeck, in *Proceedings of SMST 2006* (Asilomar, California, USA)
- [38] Geraldine Tan, Yinong Liu, Petr Sittner, Martin Saunders, Luders-like deformation associated with stress-induced martensitic transformation in NiTi, *Scripta Materialia*, Volume 50, Issue 2, Viewpoint Set No. 33. Shape Memory Alloys, January 2004, Pages 193-198, ISSN 1359-6462, DOI: 10.1016/j.scriptamat.2003.09.018.
- [39] P. Sittner, M. Landa, P. Lukas, V. Novak, R-phase transformation phenomena in thermomechanically loaded NiTi polycrystals, *Mechanics of Materials*, Volume 38, Issues 5-6, Shape Memory Alloys, May-June 2006, Pages 475-492, ISSN 0167-6636, DOI: 10.1016/j.mechmat.2005.05.025.
- [40] Michal Landa, Petr Sedlak, Petr Sittner, Hanus Seiner, Ludek Heller, On the evaluation of temperature dependence of elastic constants of martensitic phases in shape memory alloys from resonant ultrasound spectroscopy studies, *Materials Science and Engineering: A*, Volumes 481-482, *Proceedings of the 7th European Symposium on Martensitic Transformations, ESOMAT 2006*, 25 May 2008, Pages 567-573, ISSN 0921-5093, DOI: 10.1016/j.msea.2006.12.224.
- [41] Michal Landa, Petr Sedlak, Petr Sittner, Hanus Seiner, Vaclav Novak, Temperature dependence of elastic properties of cubic and orthorhombic phases in Cu-Al-Ni shape memory alloy near their stability limits, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 462, Issues 1-2, *International Symposium on Physics of Materials*, 2005, 25 July 2007, Pages 320-324, ISSN 0921-5093, DOI: 10.1016/j.msea.2006.02.472.
- [42] V. Novák, P. Šittner, J. Pilch, R. Delville, Effect of plastic slip on thermomechanical behavior of NiTi polycrystals investigated by micromechanics modelling , *ESOMAT 2009* (2009) 03009 DOI: 10.1051/esomat/200903009
- [43] Delville R, Malard B, Pilch J, Sittner P, Schryvers D. Transmission electron microscopy study of dislocation slip activity during superelastic cycling of NiTi. *Int. J. of Plasticity* (2010), doi:10.1016/j.ijplas.2010.05.005
- [44] V. Novak, P. Sittner, Micromechanics modelling of NiTi polycrystalline aggregates transforming under tension and compression stress, *Materials Science and Engineering A*, Volume 378, Issues 1-2, *European Symposium on Martensitic Transformation and Shape-Memory*, 25 July 2004, Pages 490-498, ISSN 0921-5093, DOI: 10.1016/j.msea.2003.10.370.
- [45] P.Sittner, L.Heller, J. Pilch, P.Sedlak, M. Frost, Y. Chemisky, A. Duval, B.Piotrowski, T. Ben Zineb,E. Patoor, F. Auricchio , S. Morganti, A. Reali, G. Rio , D. Favier , Y. Liu, E. Gibeau, C. Lexcellent,L. Boubakar, D. Hartl, S. Oehler, D.C. Lagoudas and Jan Van Humbeeck. Roundrobin SMA modeling. In *ESOMAT 2009* (2009) 05024, www.esomat.org, DOI:10.1051/esomat/ 200908001. 2010.
- [46] A. Schaefer, M.F.-X. Wagner, Strain mapping at propagating interfaces in pseudoelastic NiTi, *ESOMAT 2009* (2009) 06004, DOI: 10.1051/esomat/200906031
- [47] M.L. Young, M.F.-X. Wagner, J. Frenzel, W.W. Schmahl, G. Eggeler, Phase volume fractions and strain measurements in an ultrafine-grained NiTi shape-memory alloy during tensile loading, *Acta Materialia*, Volume 58, Issue 7, April 2010, Pages 2344-2354, ISSN 1359-6454, DOI: 10.1016/j.actamat.2009.12.021.
- [48] <http://department.fzu.cz/ofm/sma//workshop/>, 2008
- [49] http://esomat.fzu.cz/esomat2009/index.php/esomat/esomat2009/modelling_session, 2009
- [50] W. Tang, Thermodynamic study of the low-temperature phase B19' and the martensitic transformation in near-equiatomic Ti-Ni shape memory alloys, *Metallurgical and Materials*

- Transactions A, Volume 28, Number 3, March 1997, Pages 537-544, ISSN 1543-1940, DOI: 10.1007/s11661-997-0041-6
- [51] J. E. Schaffer, D. L. Plumley, Fatigue Performance of Nitinol Round Wire with Varying Cold Work Reductions, *Journal of Materials Engineering and Performance*, Volume 18, Numbers 5-6, August 2009, Pages 563-568, ISSN 1059-9495 (Print) 1544-1024 (Online), DOI: 10.1007/s11665-009-9363-4
 - [52] K. Tsuchiya, Y. Hada, T. Koyano, K. Nakajima, M. Ohnuma, T. Koike, Y. Todaka, and M. Umemoto, Production of TiNi Amorphous/Nanocrystalline Wire With High Strength and Elastic Modulus by Severe Cold Drawing, *Scr. Mater.*, 2009, 60, p 749–752
 - [53] M. Peterlechner, T. Waitz, and H.P. Karnthaler, Nanocrystallization of NiTi Shape Memory Alloys Made Amorphous by High-Pressure Torsion, *Scr. Mater.*, 2008, 59, p 566–569
 - [54] J. Koike and D.M. Parkin, Crystal-to-Amorphous Transformation of NiTi Induced by Cold Rolling, *J. Mater. Res.*, 1990, 5, p 1414–1418
 - [55] Y.V. Tat'yanin, V.G. Kurduymov, and V.B. Fedorov, Preparation of Ti-Ni Amorphous Alloy by Shear Deformation Under Pressure, *Phys. Met. Metallogr.*, 1986, 62, p 133–137
 - [56] H. Nakayama, K. Tsuchiya, Z.-G. Liu, M. Umemoto, K. Morii, and K. Shimizu, Process of Nanocrystallization and Partial Amorphization by Cold Rolling, *Mater. Trans.*, 2001, 42, p 1987–1993
 - [57] W. Chen, U. Anselmi-Tamburini, J.E. Garay, J.R. Groza, Z.A. Munir, Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: I. Effect of dc pulsing on reactivity, *Materials Science and Engineering A*, Volume 394, Issues 1-2, 15 March 2005, Pages 132-138, ISSN 0921-5093, DOI: 10.1016/j.msea.2004.11.020.
 - [58] U. Anselmi-Tamburini, S. Gennari, J.E. Garay, Z.A. Munir, Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: II. Modeling of current and temperature distributions, *Materials Science and Engineering A*, Volume 394, Issues 1-2, 15 March 2005, Pages 139-148, ISSN 0921-5093, DOI: 10.1016/j.msea.2004.11.019.
 - [59] U. Anselmi-Tamburini, J.E. Garay, Z.A. Munir, Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: III. Current effect on reactivity, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 407, Issues 1-2, 25 October 2005, Pages 24-30, ISSN 0921-5093, DOI: 10.1016/j.msea.2005.06.066.
 - [60] C. Shearwood, Y.Q. Fu, L. Yu, K.A. Khor, Spark plasma sintering of TiNi nano-powder, *Scripta Materialia*, Volume 52, Issue 6, March 2005, Pages 455-460, ISSN 1359-6462, DOI: 10.1016/j.scriptamat.2004.11.010.
 - [61] A.R. Yavari, R. Barrue, M. Harmelin, J.C. Perron, Rapid annealing of Fe-Si-B amorphous tapes by joule heating: Effects on magnetic and mechanical properties, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Volume 69, Issue 1, 1 October 1987, Pages 43-52, ISSN 0304-8853, DOI: 10.1016/0304-8853(87)90210-1.
 - [62] Won-Eui Hong, Jae-Sang Ro, Millisecond crystallization of amorphous silicon films by Joule-heating induced crystallization using a conductive layer, *Thin Solid Films*, Volume 515, Issue 13, 7 May 2007, Pages 5357-5361, ISSN 0040-6090, DOI: 10.1016/j.tsf.2007.01.028.
 - [63] Hans Conrad, Electroplasticity in metals and ceramics, *Materials Science and Engineering A*, Volume 287, Issue 2, 15 August 2000, Pages 276-287, ISSN 0921-5093, DOI: 10.1016/S0921-5093(00)00786-3.
 - [64] A.F. Sprecher, S.L. Mannan, H. Conrad, Overview no. 49: On the mechanisms for the electroplastic effect in metals, *Acta Metallurgica*, Volume 34, Issue 7, July 1986, Pages 1145-1162, ISSN 0001-6160, DOI: 10.1016/0001-6160(86)90001-5.

- [65] Hans Conrad, Effects of electric current on solid state phase transformations in metals, *Materials Science and Engineering A*, Volume 287, Issue 2, 15 August 2000, Pages 227-237, ISSN 0921-5093, DOI: 10.1016/S0921-5093(00)00780-2.
- [66] <http://www.gleeble.com/3500.htm>
- [67] N. G. Dariavach, James A. Rice, Techniques for manufacturing a product using electric current during plastic deformation of material, United States Patent, US 7,302,821 B1, 2007
- [68] G. D. Sizer, B. D. Ford, R. N. Cazalis, Smart memory alloy control, United States Patent, US 7,637,105 B2, 2009
- [69] W. Anson, Heat treatment method for composite textiles, UK patent Application, GB 2 441 589 A, 2006
- [70] Tsukuba-shi et al., extremely fine shape memory alloy wire, composite material thereof and process for producing the same, European patent application, EP 1 516 936 A1, 2003
- [71] Juergen Seibold, Erhard Muller, Karel Volenec, Petr Šittner, Luděk Heller, Jan Pilch, Medical device, mezinárodní patentová přihláška PCT/EP2009/003899, podána 20. 5. 2009
- [72] J. Pilch, P. Sittner, Způsob úpravy a/nebo kontroly funkčních mechanických vlastností zejména transformační deformace a/nebo pevnosti kovových vláken z materiálů s tvarovou pamětí a zařízení k provádění tohoto způsobu. Národní patentová přihláška PV2009-279, 2009
- [73] J. Pilch, P. Sittner, A method of heat treatment and/or inspection of functional mechanical properties, particularly transformation strain and/or strength, of shape memory alloy filaments and apparatus for the application of this method. Mezinárodní patentová přihláška PCT/CZ2010/000058, 2010
- [74] J. Pilch, L. Heller and P. Sittner, Heat treatment of thin NiTi filaments by electric current, ASM International, Electronic newsletter E-elastic, <http://asmcommunity.asminternational.org/portal/site/smst/e-Elastic/>
- [75] B. Malard, J. Pilch, P. Sittner, V. Gartnerova, R. Delville, D. Schryvers, C. Curfs Microstructure and functional superelasticity property changes in thin NiTi wires heat treated by electric current, ESOMAT 2009 (2009) 06004 DOI: 10.1051/esomat/200906004
- [76] J. Pilch, L. Heller, P. Sittner, Final thermomechanical treatment of thin NiTi filaments for textile applications by electric current, ESOMAT 2009 (2009) 05024, www.esomat.org, DOI: 10.1051/esomat/200905024
- [77] P. Sittner, J. Pilch, Fast evolution of microstructures due to recovery during heat treatment of metals, Mathematisches Forschungsinstitut Oberwolfach, Report No. 14/2010, Microstructures in Solids: From Quantum Models to Continua, Edited by A. Mielke, M. Ortiz, DOI:10.4171/OWR/2010/14
- [78] J. Pilch, L. Heller, P. Sittner, Thermomechanical treatment of thin NiTi filaments for textile applications by electric current, In proceedings of MPMD2009, Minnesota 11-14.8.2009, USA
- [79] P. Sittner, J. Pilch, B. Malard, R. Delville, C. Curfs, In-situ investigation of the fast lattice recovery during electropulse treatment of heavily cold drawn nanocrystalline Ni-Ti wires, in Glassy, amorphous and nano-crystalline materials: Thermal physics, analysis, structure and properties to be published by Springer (Germany/USA/UK) editors J. Šesták, J.J. Mareš, P. Hubík (2010)
- [80] B. Malard, J. Pilch, P. Sittner, R. Delville, C. Curfs, In situ investigation of the fast microstructure evolution during electropulse treatment of cold drawn NiTi wires, *Acta Materialia*, Volume 59, Issue 4, February 2011, Pages 1542-1556, ISSN 1359-6454, DOI: 10.1016/j.actamat.2010.11.018.

- [81] J. F. Smith, R. Lück, Q. Jiang, B. Predel, The heat capacity of solid Ni-Ti alloys in the temperature range 120 to 800 K, *Journal of Phase Equilibria*, Vol. 14, Issue 4, pages 494-500, 1993, DOI: 10.1007/BF02671969
- [82] Technický popis FReLoN kamery,
http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/Imaging/ID19/BeamlineDescription/Detectors/Frelon_intro, únor 2010
- [83] Popis materiálových parametrů NiTi drátu s označením NiTi#1 firmy FWM,
<http://www.fwmetals.com/nitinol-1-specs.php>, 02. 08. 2010
- [84] Nishida M, Wayman CM, Honma T. Precipitation processes in near-equiatomic TiNi shape memory alloys. *Met Trans* 1986; 17A: 1505–15.
- [85] J. Pluhař, A. Puškar, J. Koutský, K. Macek, V. Beneš, *Fyzikální metalurgie a mezní stavy materiálu*, SNTL, Praha 1987.
- [86] R. E. Smallman, *Moderní nauka o kovech*, SNTL, Praha 1964.

Seznam publikací autora

Články k tématu doktorské práce

- [1] L. Heller, P. Šittner, J. Pilch M. Landa, Factors controlling superelastic damping capacity of SMAs , Journal of Materials Engineering and Performance, 18 (2009) 603-611, DOI: 10.1007/s11665-009-9358-1
- [2] L. Heller, A.Kujawa,P. Sittner, M. Landa, P. Sedlak, J. Pilch, Quasistatic and dynamical functional properties of ultra thin NiTi wires, E-MRS2007 , European Physical Journal: Special Topics 158 (1), 2008, pp. 7-14
- [3] J. Pilch, P. Sittner, L. Heller, R. Delville, B. Malard, C. Curfs, Behind the shape petting of NiTiinol, Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic technologies, Pacific Grove, California USA, May 2010
- [4] B. Malard, J. Pilch, P. Sittner, V. Gartnerova R. Delville, C. Curfs, D. Schryvers Microstructure and functional property changes in thin NiTi wires shape set by electric current – high energy X-ray and TEM investigations, Functional Materials Letters, Vol. 2, No. 2 (2009) , 45-54
- [5] V. Novák, P. Šittner, J. Pilch, R. Delville, Effect of plastic slip on thermomechanical behavior of NiTi polycrystals investigated by micromechanics modelling , ESOMAT 2009 (2009) 03009 DOI: 10.1051/esomat/200903009
- [6] Delville R, Malard B, Pilch J, Sittner P, Schryvers D. Transmission electron microscopy study of dislocation slip activity during superelastic cycling of NiTi. Int. J. of Plasticity (2010), doi:10.1016/j.ijplas.2010.05.005
- [7] J.Pilch, L.Heller and P.Sittner, Heat treatment of thin NiTi filaments by electric current, ASM International, Electronic newsletter E-elastic, <http://asmcommunity.asminternational.org/portal/site/smst/e-Elastic/>
- [8] B. Malard, J. Pilch, P. Sittner, V. Gartnerova, R. Delville, D. Schryvers, C. Curfs Microstructure and functional superelasticity property changes in thin NiTi wires heat treated by electric current, ESOMAT 2009 (2009) 06004 DOI: 10.1051/esomat/200906004
- [9] J. Pilch, L. Heller, P. Sittner, Final thermomechanical treatment of thin NiTi filaments for textile applications by electric current , ESOMAT 2009 (2009) 05024, www.esomat.org, DOI: 10.1051/esomat/200905024
- [10] P. Sittner, J. Pilch, Fast evolution of microstructures due to recovery during heat treatment of metals, Mathematisches Forschungsinstitut Oberwolfach, Report No. 14/2010, Microstructures in Solids: From Quantum Models to Continua, Edited by A. Mielke, M. Ortiz, DOI:10.4171/OWR/2010/14
- [11] J. Pilch, L. Heller, P. Sittner, Thermomechanical treatment of thin NiTi filaments for textile applications by electric current, In proceedings of MPMD2009, Minnesota 11-14.8.2009, USA
- [12] P. Sittner, J. Pilch, B. Malard, R. Delville, C. Curfs, In-situ investigation of the fast lattice recovery during electropulse treatment of heavily cold drawn nanocrystalline Ni-Ti wires, in Glassy, amorphous and nano-crystalline materials: Thermal physics, analysis, structure and properties, Springer (Germany/USA/UK), editors J. Šesták, J.J. Mareš, P. Hubík (2010)

- [13] R. Delville, B. Malard, J. Pilch, P. Sittner, D. Schryvers, Microstructure changes during non-conventional heat treatment of thin Ni-Ti wires by pulsed electric current studied by transmission electron microscopy, *Acta Materialia*, Volume 58, Issue 13, August 2010, Pages 4503-4515, ISSN 1359-6454, DOI: 10.1016/j.actamat.2010.04.046.
- [14] B. Malard, J. Pilch, P. Sittner, R. Delville, C. Curfs, In situ investigation of the fast microstructure evolution during electropulse treatment of cold drawn NiTi wires, *Acta Materialia*, In Press, Corrected Proof, Available online 10 December 2010, ISSN 1359-6454, DOI: 10.1016/j.actamat.2010.11.018.

Patentové přihlášky

- [15] Juergen Seibold, Erhard Muller, Karel Volenec, Petr Šittner, Luděk Heller, Jan Pilch, Medical device, mezinárodní patentová přihláška PCT/EP2009/003899, 2009
- [16] J. Pilch, P. Sittner, Způsob úpravy a/nebo kontroly funkčních mechanických vlastností zejména transformační deformace a/nebo pevnosti kovových vláken z materiálů s tvarovou pamětí a zařízení k provádění tohoto způsobu. Národní patentová přihláška PV2009-279, 2009
- [17] J. Pilch, P. Sittner, A method of heat treatment and/or inspection of functional mechanical properties, particularly transformation strain and/or strength, of shape memory alloy filaments and apparatus for the application of this method. Mezinárodní patentová přihláška PCT/CZ2010/000058, 2010

Ostatní články v literatuře

- [18] P. Šittner, J. Pilch, P.Lukas and M.Landa, H. Seiner, P. Sedlak, B. Malard, L. Heller, In-situ experimental methods for characterization of deformation processes in SMAs, *Advances in Science and Technology* Vol. 59 (2008) pp 47-56
- [19] D. Vojtěch, A. Michalcová, J. Pilch, P.Šittner , J. Šerák, P. Novák Structural characteristics and thermal stability of Al-5.7Cr-2.5Fe-1.3Ti alloy produced by powder metallurgy, *Journal of Alloys and Compounds* 475 (2009) 151–156 doi:10.1016/j.jallcom.2008.07.019
- [20] Alena Michalcová, Dalibor Vojtech, Pavel Novák, Petr Sittner, Jan Pilch, Jan Drahokoupil, Kamil Kolarik, Structure and mechanical properties of an AlCr6Fe2Ti1 alloy produced by rapid solidification powder metallurgy method, *Int. J. Mater. Res.* 101 (2010) 307 - 309.
- [21] V. Davydov, P. Lukas, M. Vrana, B. Malard, J. Pilch, V. Maximov, P. Sittner, Neutron diffraction study of the stress distribution in steel matrix around active NiTi inserts, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 527, Issue 15, 15 June 2010, Pages 3310-3316, ISSN 0921-5093, DOI: 10.1016/j.msea.2010.02.044.
- [22] Pilch, J.; Pokluda, J.; Florian, Z.; Heller, L.; Šandera, P.; Horníková, J. Thermomechanical Properties of Nitinol Wires for Stewart Platform. *AT&P journal PLUS*, 2007, roč. 2007, č. 1, s. 63-66. ISSN: 1336-5010.
- [23] Pokluda, J.; Šandera, P.; Ohlídal, M.; Černý, M.; Pilch, J.; Florian, Z.; Slámečka, K.; Šesták, P.; Doložilek, M.; Horníková, J. Physical Engineering: Research Support of Mechatronic Models. In *Simulation Modelling of Mechatronic Systems II. mechatronika*. Brno: VUT v Brně, 2007. s. 15-27. ISBN: 978-80-214-3559- 9.
- [24] Ryndová, A., Doložilek, M., Pilch, J, The Modulus of Elasticity and Damping Characteristics of the Glass-Fibre Reinforced Concrete, *Inženýrská mechanika - Engineering Mechanics*, Vol.11, (2004), No.5, pp.383-386, ISSN 1210-2717

Seznam použitých zkratk a symbolů

AVALON	– "Across high-added- VAL ue sect OR s for knowledge-based product service creati ON " projekt EU FP6 se zaměřením na vývoj prototypů industriálních produktů vyrobených na základě inovativních technických NiTi textilií
ATTUT	– "Avalon Torsion-Tension U niversal T ester" prototyp univerzálního testovacího zařízení tenkých vláken při kombinovaném namáhání v torzi a tahu
CompactRIO	– průmyslový kontrolér pracující v reálném čase /National Instruments/
CW	– stupeň přetváření materiálu za studena z anglického označení " C old- W orked"
DSC	– " D ifferential S canning C alorimetry" diferenciální skenovací kalorimetrie
DMA	– „ D ynamic M echanical A nalyzer“ dynamicko mechanický analyzátor
ESRF	– " E uropean S ynchrotron R adiation F acility" Evropské synchrotronové radiační zařízení ve Francii, Grenoble.
FIB	– " F ocused I on B eam" technologie přípravy mikrovzorků pomocí řezání fokusovaným iontovým svazkem např. pro potřeby TEM
FPGA	– " F ield- P rogrammable G ate A rray" programovatelná hradlová pole
FTMT-EC	– „ F inal T hermo M echanical T reatment by E lectric C urrent“ nekonvenční metoda finální termomechanické úpravy NiTi vláken využívající Jouleova ohřevu vyvinutá v rámci této dizertační práce
FWM	– F ort W ayne M etals výrobce drátu s primárním užitím v medicíně
GVE	– G ibbsova V olná E nergie
Hard	– označení mikrostrukturního stavu SMA materiálu (vlákna) po závěrečném tváření za studena (podobně "cold-worked", "as-drawn")
HR-TEM	– T ransmisní E lektronová M ikroskopie s vysokým rozlišením " H igh R esolution T ransmission E lectron M icroscopy"
LabVIEW	– " L aboratory V irtual I nstrumentation E ngineering W orkbench" grafické programovací prostředí /National Instruments/
LTSS	– proces nízkoteplotního termomechanického zpracování SMA slitin, při kterém dochází k nastavení výchozího tvaru a funkčních termomechanických vlastností " L ow T emperature S hape S etting"
M	– nízkoteplotní M artensitická fáze
MITTER	– " M iniature T ermomechanical T esting R ig" prototyp deformačního stroje, primárně vyvinutého pro testování a tepelnou úpravu kovových vláken metodou FTMT-EC
MT	– M artensitická T ransformace
MRUS	– M odifikovaná R esonanční U ltrazvuková S pektroskopie

NiTiInol, nitinol	– označení přibližně ekvatomární slitiny niklu a titanu " N ick e l T itanium N aval O rdnance L aboratory"
NiTiTex	– národní projekt GAČR P108/10/1296 se zaměřuje na výzkum a vývoj nových aktivních hybridní nitinolových textilií
P	– vysokoteplotní astenická fáze z anglického názvosloví „ P arent phase“
PP	– pseudoplasticita z anglického označení „ P seudo- P lasticity“
PXI	– "PCI eXtensions for Instrumentation" modulární instrumentální platforma
SA	– označení mikrostrukturního stavu SMA materiálu (vlákna) po závěrečném tváření za studena a následném finálním termomechanickém tepelném zpracování vedoucím k nastavení základního austenitického tvaru a požadovaných funkčních vlastností z anglického označení " S traight A nnealed".
SADP	– " S elect e d A rea (electron) D iffraction P attern"
SE	– superelastická z anglického označení „ S uper- E lasticity“
shape setting	– finální termomechanická úprava SMA slitin, při které se nastaví výchozí austenitický tvar a funkční vlastností SMA prvku
SMA	– slitiny s tvarovou pamětí („ S hape M emory A lloys“)
SPS	– " S park P lasma S intering“ pokročilá metoda práškové metalurgie
TEM	– T ransmisní E lektronová M ikroskopie, " T ransmission E lectron M icroscopy"
TM	– T ransformující M ateriál
TT	– transformační teploty

Přílohy

1 - článek Roundrobin SMA modelling s výsledky deformačních zkoušek v kombinovaném tahu a krutu, [www stránka Roundrobin SMA modelling http://department.fzu.cz/ofm/roundrobin](http://department.fzu.cz/ofm/roundrobin)

P.Sittner, L.Heller, J. Pilch, P.Sedlak, M. Frost, Y. Chemisky, A. Duval, B.Piotrowski, T. Ben Zineb, E. Patoor, F. Auricchio, S. Morganti, A. Reali, G. Rio, D. Favier, Y. Liu, E. Gibeau, C. Lexcellent, L. Boubakar, D. Hartl, S. Oehler, D.C. Lagoudas and Jan Van Humbeeck. Roundrobin SMA modeling. In ESOMAT 2009 (2009) 05024, www.esomat.org, DOI:10.1051/esomat/200908001. 2010.

2 - článek v časopisu *Acta Materialia* s výsledky TEM studia mikrostruktur ve vláknech NiTi upravených metodou FTMT-EC

R. Delville, B. Malard, J. Pilch, P. Sittner, D. Schryvers, Microstructure changes during non-conventional heat treatment of thin Ni-Ti wires by pulsed electric current studied by transmission electron microscopy, *Acta Materialia*, Volume 58, Issue 13, August 2010, Pages 4503-4515, ISSN 1359-6454, DOI: 10.1016/j.actamat.2010.04.046.

3 - článek v časopisu *International Journal of Plasticity* s výsledky TEM studia dislokačních poruch a dvojčat v cyklicky deformovaných vláknech NiTi

Delville R, Malard B, Pilch J, Sittner P, Schryvers D. Transmission electron microscopy study of dislocation slip activity during superelastic cycling of NiTi. *Int. J. of Plasticity* (2010), doi:10.1016/j.ijplas.2010.05.005

4 - článek v časopisu *Acta Materialia* s výsledky studia zotavovacích procesů během FTMT-EC úpravy vláken NiTi pomocí kombinace metod in-situ: difrakce synchrotronového záření, měření síly a elektrického odporu

B. Malard, J. Pilch, P. Sittner, R. Delville, C. Curfs, In situ investigation of the fast microstructure evolution during electropulse treatment of cold drawn NiTi wires, *Acta Materialia*, In Press, Corrected Proof, Available online 10 December 2010, ISSN 1359-6454, DOI: 10.1016/j.actamat.2010.11.018.

5 - článek v časopisu *Functional Materials Letters* prezentující výsledky studia vývoje mikrostruktury a vlastností vláken NiTi žíhaných elektrickým proudem pomocí kombinace ex situ metod TEM a difrakce synchrotronového záření.

B. Malard, J. Pilch, P. Sittner, V. Gartnerova R. Delville, C. Curfs, D. Schryvers Microstructure and functional property changes in thin NiTi wires shape set by electric current – high energy X-ray and TEM investigations, *Functional Materials Letters*, Vol. 2, No. 2 (2009), 45-54